

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-217862

(43)Date of publication of application : 31.07.2003

(51)Int.Cl.

H05B 33/22  
C08F126/12  
C08G 61/02  
C08G 61/12  
C08K 5/00  
C08L 39/04  
C08L 65/00  
C09K 11/06  
H05B 33/14

(21)Application number : 2002-010068

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 18.01.2002

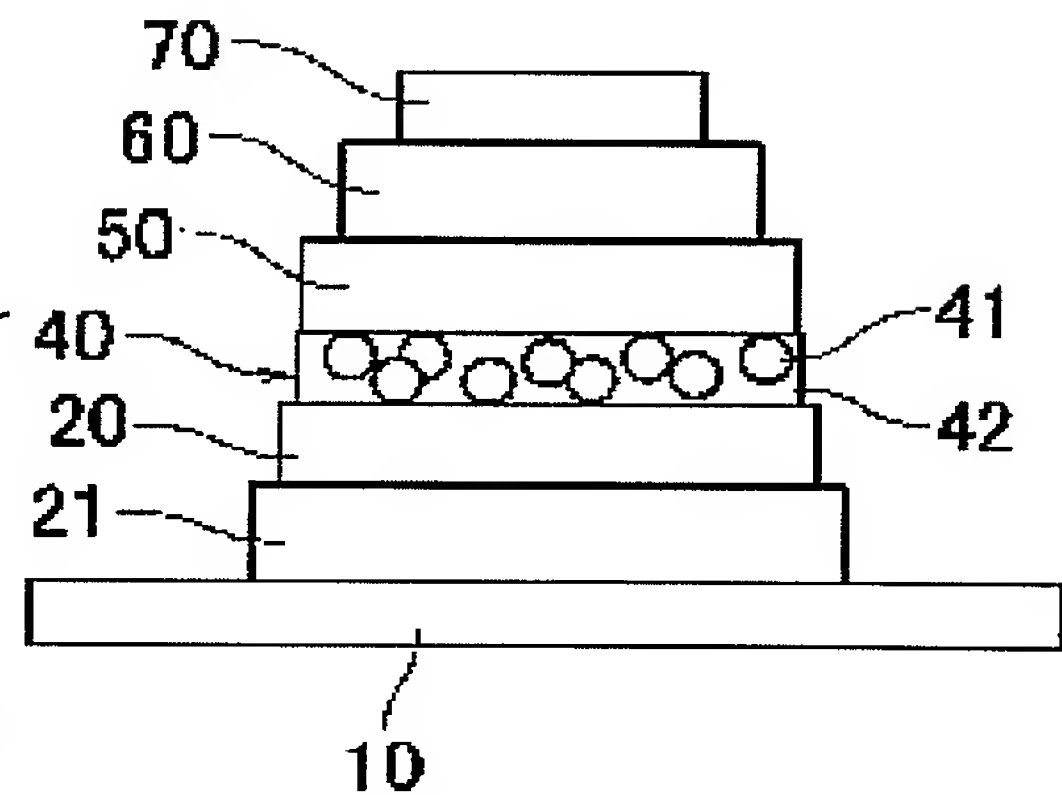
(72)Inventor : KOMATSUZAKI AKIHIRO  
TSUGE HODAKA  
ISHII SATOSHI

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element having a positive hole injection layer capable of reducing positive hole injection barriers to an adjacent luminous layer and an adjacent positive hole transport layer, and capable of injecting a positive hole surely.

SOLUTION: In this organic electroluminescent element having both electrode layers of a positive electrode layer 10 and a negative electrode layer 70, and the luminous layer 40 and a positive hole injection layer 21 formed between the electrode layers, a positive hole transporting polymer having 5.5 eV or more of ionization potential added with 0.1-70 wt.% of electron acceptable compound with respect to the positive hole transporting polymer is used as a positive hole injecting material for constituting the positive hole injection layer 21.



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

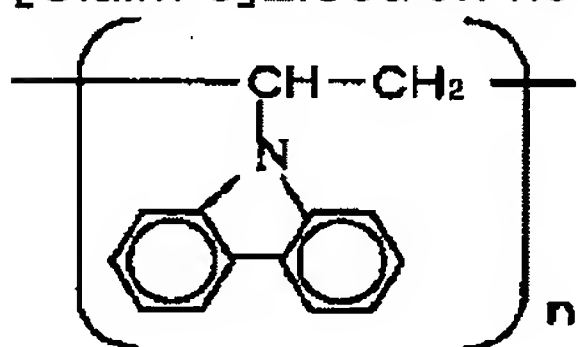
## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In an organic electroluminescence element which has a positive electrode layer and a two-electrodes layer of catholyte, a luminous layer formed between these two-electrodes layers, and a hole injection layer, An organic electroluminescence element to which a hole injectional substance which constitutes said hole injection layer adds 0.1 to 70% of the weight of an electronic receptiveness compound of these electron hole transportability polymers to electron hole transportability polymers which have not less than 5.5-eV ionization potential, and is characterized by things.

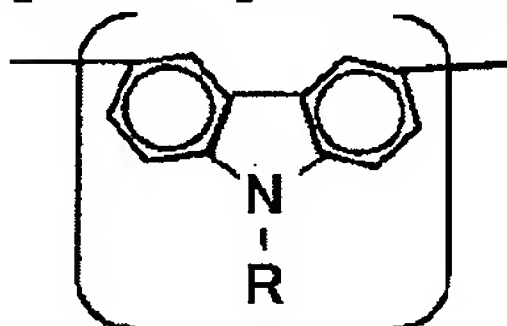
[Claim 2]The organic electroluminescence element according to claim 1, wherein said electron hole transportability polymers have a carbazoyl group.

[Claim 3]Electron hole transportability polymers which have said carbazoyl group, [Formula 1]



The organic electroluminescence element according to claim 2 comprising the polymer expressed with [the-izing 1].

[Claim 4]Electron hole transportability polymers which have said carbazoyl group, [Formula 2]

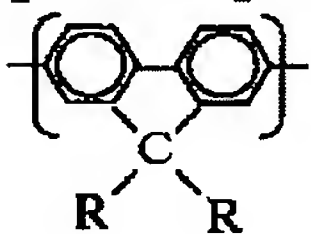


(R shows either hydrogen, an aliphatic hydrocarbon group, an aromatic hydrocarbon group, an ether group or a heterocycle group among a general formula [the-izing 5].)

The organic electroluminescence element according to claim 2 comprising a poly carbazole compound which has a repeating unit expressed with a general formula [the-izing 2].

[Claim 5]The organic electroluminescence element according to claim 1, wherein said electron hole transportability polymers have a fluorenyl group.

[Claim 6]Electron hole transportability polymers which have said fluorenyl group, [Formula 3]

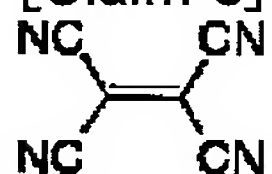


(R shows either hydrogen, an aliphatic hydrocarbon group, an aromatic hydrocarbon group, an ether group or a heterocycle group among a general formula [the-izing 3].)

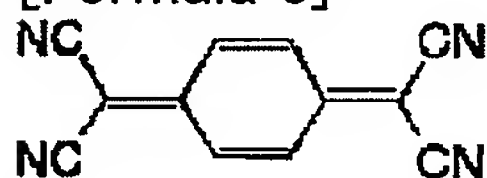
The organic electroluminescence element according to claim 5 comprising the Polyful Oren compound which has a repeating unit expressed with a general formula [the-izing 3].

[Claim 7]An organic electroluminescence element given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 6, wherein said electronic receptiveness compound comprises either a halogen simple substance, Lewis acid, proton acid or transition metal halide.

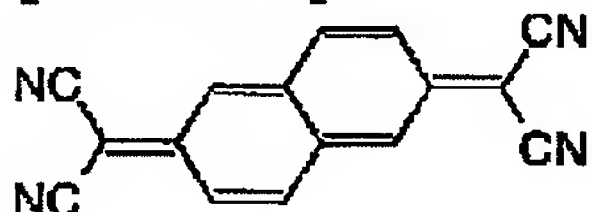
[Claim 8]Said electronic receptiveness compound, [Formula 4]



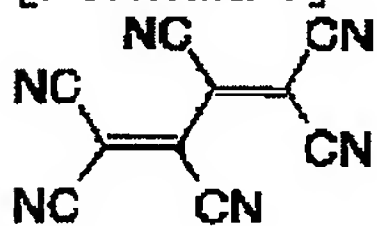
[Formula 5]



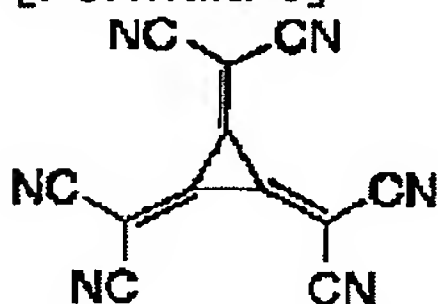
[Formula 6]



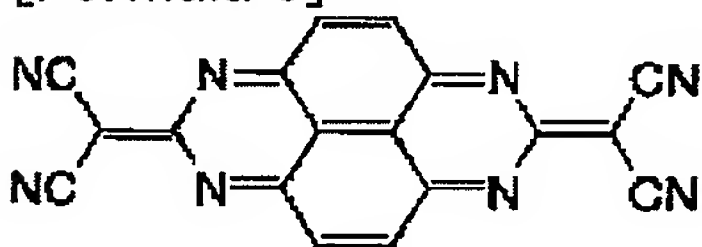
[Formula 7]



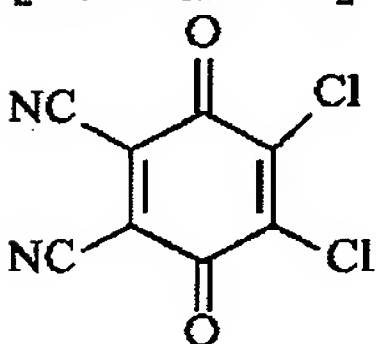
[Formula 8]



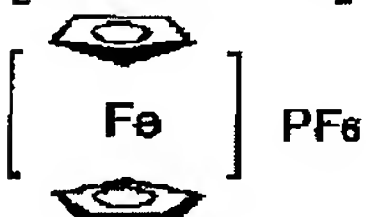
[Formula 9]



[Formula 10]



[Formula 11]

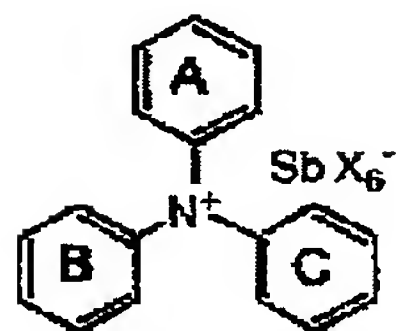


[Formula 12]



An organic electroluminescence element given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 6 comprising the compound shown with either a structural formula [the-izing 4] thru/or the [-izing 11] or a chemical formula [the-izing 12].

[Claim 9]Said electronic receptiveness compound, [Formula 13]



(X show the benzene ring which may have a substituent to which the ring A, the ring B, and the ring C change a halogen atom independently from either an aliphatic hydrocarbon group, an aromatic hydrocarbon group, an ether group or a heterocycle group, respectively among a general formula [the-izing 13].)

An organic electroluminescence element given in any 1 paragraph of claims 1 thru/or 6 having the molecular structure shown in a general formula [the-izing 13].

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

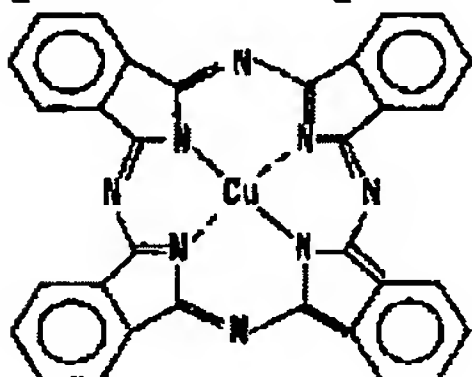
[Field of the Invention]This invention relates to the organic electroluminescence element which can emit light for high-intensity.

[0002]

[Description of the Prior Art]In order to secure the stability at the time of the drive of an organic electroluminescence element and to raise a drive life, what forms a hole injection layer between a positive electrode layer, an electron hole transporting bed, or a luminous layer is known. Having the function for the material of a hole injection layer to raise the electrical junction of a positive electrode layer and a luminous layer, and to reduce the driver voltage of an organic electroluminescence element is called for.

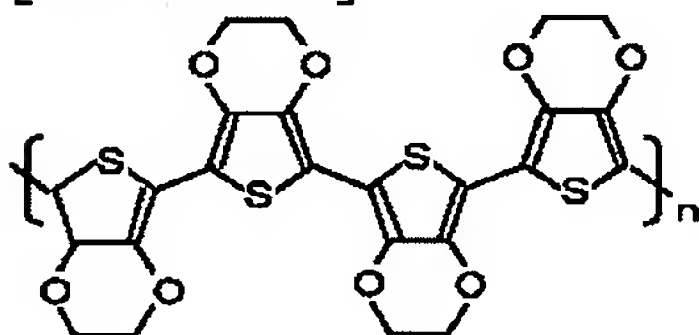
[0003]As such a material, it is the former, [0004]

[Formula 14]



[0005]Hole injectional low molecules, such as kappa phthalocyanine (henceforth the following) shown in [the-izing 14], [0006]

[Formula 15]



[0007]Hole injectional polymers, such as poly(3, 4) ethylene dioxythiophene (henceforth [ PEDT ]) shown in [the-izing 15], are used. In order to raise the above-mentioned electrical junction further, using for aromatic amine content polymers what added the electronic receptiveness compound as a material of a hole injection layer by JP,2000-36390,A and JP,2000-150169,A is known. It can be provided with high hole mobility while the hole injection from a positive electrode layer is easy for the hole injection layer formed considering these aromatic amine content polymers as a parent, since the ionization potential of aromatic amine content polymers is low.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]By the way, in order to raise the luminous efficiency of an element due to the fall of the further driver voltage, using a conductive polymer for a luminous layer or an electron hole transporting bed is examined. As such a conductive polymer,

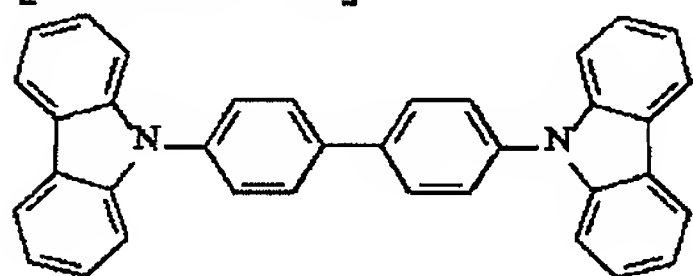
the Polyful Oren compound which has [the-izing 3] as a repeating unit can be mentioned. This thing has the luminescent characteristic outstanding as a blue light object.

[0009]When the Polyful Oren compound which has this the [-izing 3] as a repeating unit was used for the luminous layer or the electron hole transporting bed, and the above-mentioned conventional hole injection layer is made to adjoin these and is formed, however, a luminous layer and an electron hole transporting bed, The hole-injection barrier between hole injection layers will be large, and pouring of the electron hole from a positive electrode layer to a luminous layer will be controlled. The ionization potential [ of this ] of the material of the above-mentioned hole injection layer is 5.5 eV or less (kappa phthalocyanine: 5.4 eV). PEDT: 5.1 eV, aromatic diamine content polyether shown by the number I-1 all over the [Table 1] of JP,2000-36390,A : As opposed to being 5.23 eV etc., It is for the Polyful Oren compound to have high ionization potential (5.8 eV) relatively, and for a hole-injection barrier to arise according to the difference in the ionization potential between such materials.

[0010]On the other hand, as a light-emitting method of the above-mentioned conventional organic electroluminescence element, if luminescence from an excitation triplet state, i.e., phosphorescence, is used, the quantum efficiency of luminescence can be raised. To the theoretical limit of the internal quantum efficiency in the case of making light emit using luminescence by an excitation singlet state, i.e., fluorescence, being 25%, luminescence by phosphorescence may consider the theoretical limit of internal quantum efficiency to be 100%, in order that the excitation energy of a triplet state may contribute to luminescence. Therefore, improvement in the luminous efficiency defined by the light emitting luminance to driver voltage can be expected, and the organic electroluminescence element by such phosphorescence luminescence is examined.

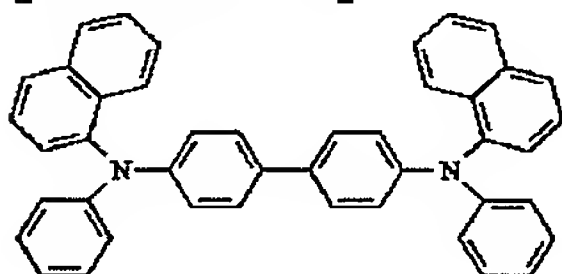
[0011]At this time, it is general as a luminous layer host agent for phosphorescence luminescence, [0012]

[Formula 16]



[0013]It is general as the carbazole biphenyl (henceforth CBP) shown in [the-izing 16], and an electron hole transportability substance which constitutes the electron hole transporting bed at the time of phosphorescence luminescence, [0014]

[Formula 17]



[0015]When a luminous layer and an electron hole transporting bed are constituted using respectively the N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl 4,4'-diamine (henceforth the following) shown in [the-izing 17], It originates in the difference (CBP:6.1eV, NPD: 5.4 eV) in the ionization potential of CBP and NPD, a hole-injection barrier arises between a luminous layer and an electron hole transporting bed, and it becomes an obstacle of pouring of the electron hole to a luminous layer from a positive electrode layer.

[0016]Then, it is possible to substitute NPD for the electron hole transportability polymers which have high ionization potential like the Polyful Oren compound which has [the-izing 3] as a repeating unit, and to use them as an electron hole transportability substance which constitutes an electron hole transporting bed.

[0017]However, when the conventional hole injection layer above-mentioned at this time was made to adjoin such an electron hole transporting bed and is formed, Like the case where the Polyful Oren compound is used for an electron hole transporting bed for mitigation of driver voltage, the hole-injection barrier between an electron hole transporting bed and a hole injection



layer will be large, and pouring of the electron hole from a positive electrode layer to a luminous layer will be controlled.

[0018] That is, when using a conductive polymer for a luminous layer or an electron hole transporting bed, in any [ when performing luminescence by phosphorescence ] case, it is difficult [ it ] to perform an expected hole injection with the material of the conventional hole injection layer.

[0019] In view of the above-mentioned problem, this invention reduces a hole-injection barrier to an adjoining luminous layer and electron hole transporting bed, and makes it SUBJECT to provide the organic electroluminescence element which has a hole injection layer which can perform a hole injection certainly.

[0020]

[Means for Solving the Problem] In order to solve an aforementioned problem, this invention as a hole injectional substance which constitutes a hole injection layer of an organic electroluminescence element which has a positive electrode layer and a two-electrodes layer of catholyte, a luminous layer formed between this two-electrodes layer, and a hole injection layer, A thing which made electron hole transportability polymers which have not less than 5.5-eV ionization potential add 0.1 to 70% of the weight of an electronic receptiveness compound of these electron hole transportability polymers is used.

[0021] In this thing, electrical conductivity of a hole injectional substance which charge transfer arises between electron hole transportability polymers and an electronic receptiveness compound, and an electron hole generates to it, and changes from electron hole transportability polymers and an electronic receptiveness compound to it improves. And a hole injection layer which comprises such a hole injectional substance, Step can be kept with a luminous layer and an electron hole transporting bed which have high ionization potential, and the same level, since it has not less than 5.5-eV comparatively high ionization potential when using a conductive polymer for an adjoining luminous layer and an electron hole transporting bed, or when depending luminescence in a luminous layer on phosphorescence. For this reason, a hole-injection barrier between a hole injection layer, and a luminous layer and an electron hole transporting bed which adjoin this can be reduced, and a positive hole injection can be performed among both layers that adjoin mutually. A maximum of ionization potential of the above-mentioned electron hole transportability polymers is about 6.5 eV.

[0022] By the way, it is desirable to use a conductive polymer which has a carbazolyl group as the above-mentioned electron hole transportability polymers, For example, a poly carbazole compound etc. which have a repeating unit expressed with poly (N-vinylcarbazole) expressed with [the-izing 1] or the [-izing 2] can be mentioned as a good example.

[0023] It is desirable to use a conductive polymer which has a fluorenyl group as the above-mentioned electron hole transportability polymers, for example, it can mention the Polyful Oren compound etc. which have a repeating unit expressed with [the-izing 3] as a good example.

[0024] As the above-mentioned electronic receptiveness compound, by the way, halogen simple substances, such as bromine, chlorine, and iodine, Lewis acid, such as boron trifluoride, phosphorus pentafluoride, antimony pentafluoride, and arsenic pentafluoride, Proton acid, such as nitric acid, sulfuric acid, perchloric acid, chloride, fluoric acid, fluosulfonic acid, and trifluoride methanesulfonate, Or it is possible to use transition metal halide, such as trichloride iron, molybdenum pentachloride, tungsten pentachloride, a tin tetrachloride, molybdenum pentafluoride, ruthenium pentafluoride, tantalum pentabromide, and 4 iodination tin. These compounds have the electronic receptiveness which was excellent since oxidizing power was strong.

[0025] Tetracyanoethylene shown by [the-izing 4] as the above-mentioned electronic receptiveness compound (henceforth the following), 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane shown by [the-izing 5] (henceforth the following), Tetracyano naphthoquinodimethane shown by [the-izing 6] (henceforth the following), Hexacyanobutadiene shown by [the-izing 7] (henceforth the following), Hexacyano trimethyl cyclopropane shown by [the-izing 8] (henceforth the following), TCQQ shown by [the-izing 9], 2,3-dichloro-5,6-dicyano 1, 4-benzoquinone shown by [the-izing 10] (henceforth the following), It is also possible to use compounds, such as silver

tetrafluoroborate which are shown by  $[\text{FeCp}_2] \text{PF}_6$  shown by [the-izing 11] and the [the-izing 12].

[0026]It is also possible to use further again a compound which has the molecular structure shown in a general formula [the-izing 13] as the above-mentioned electronic receptiveness compound.

[0027]

[Embodiment of the Invention]Drawing 1 shows the basic structure of the organic electroluminescence element which has the element structure laminated by the multilayer for the purpose of improvement in luminous efficiency. The element structure of an organic electroluminescence element, To the positive electrode layer 10 formed on the substrate besides a figure, each thin film layer of the electron hole transporting bed 20, the electron block layer 30, the luminous layer 40, the hole block layer 50, and the electron transport layer 60, It is a multilayer laminated structure which is laminated one by one and changes between the two-electrodes layers of the positive electrode layer 10 and the catholyte 70, and the luminous layer 40 has the luminous layer dopant 41 and the luminous layer host agent 42, and is constituted.

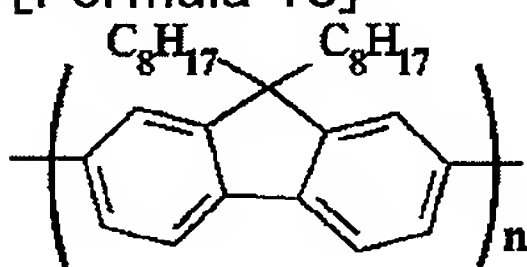
[0028]In the element structure shown, by drawing 1, the positive electrode layer 10, For example, the transparent conductive substance formed in a transparent insulating support body like a glass substrate is used, and as the material, Conductive polymers, such as inorganic conductive substances, such as metal, such as conductive oxides, such as tin oxide, indium oxide, and tin oxide indium (ITO), or gold, silver, and chromium, iodine copper, and copper sulfide, a polythiophene, polypyrrole, and poly aniline, etc. can be used.

[0029]When the catholyte 70 is formed with a transparent material, the positive electrode layer 10 may be formed with an opaque material.

[0030]In the element structure shown by drawing 1, a simple substance or alloys, such as niobium, lithium, sodium, potassium, a rubidium, caesium, magnesium, calcium, strontium, barium, boron, aluminum, copper, silver, and gold, can be used for the catholyte 70. These can also be laminated and used. It can also form by a wet type by a tetrahydro aluminate. In this case, especially as a tetrahydro aluminate used for the catholyte 70, lithium aluminum hydride, hydrogenation aluminum potassium, hydrogenation aluminum magnesium, and hydrogenation aluminum calcium can be mentioned. In this, lithium aluminum hydride is excellent in especially the electron injection nature to an electron transport layer.

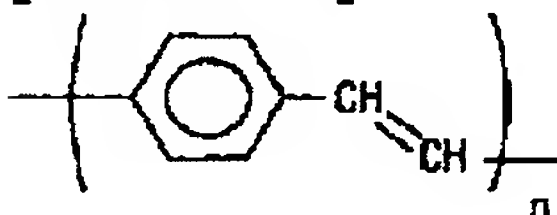
[0031]The electron hole transporting bed 20 is a layer for conveying the electron hole poured in from the positive electrode layer 10, and is an organic layer containing an electron hole transportability organic matter. the Polyful Oren compound which has PVK shown in [the-izing 1], and a repeating unit shown in [the-izing 3] as an example of an electron hole transporting bed nature organic matter -- for example [0032]

[Formula 18]



[0033]Dinormal octyl Polyful Oren to whom it is shown by [the-izing 18], [0034]

[Formula 19]

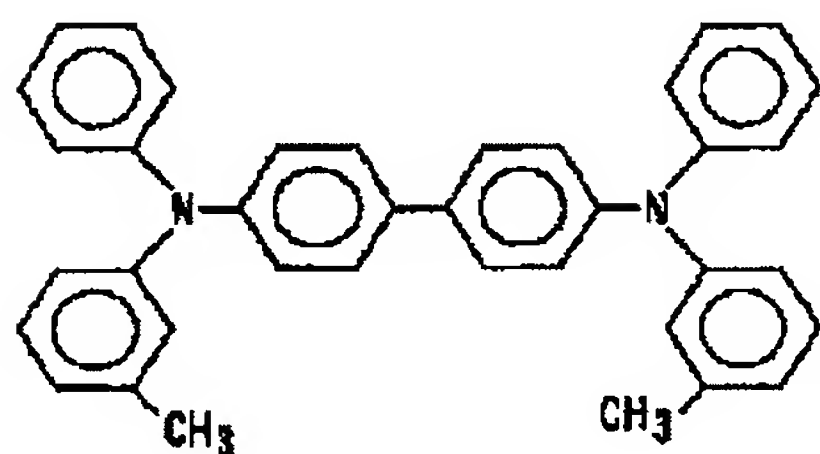


[0035]It is preferred to consist of polymers, such as poly (\*\*\*\*- phenylenevinylene) shown in [the-izing 19].

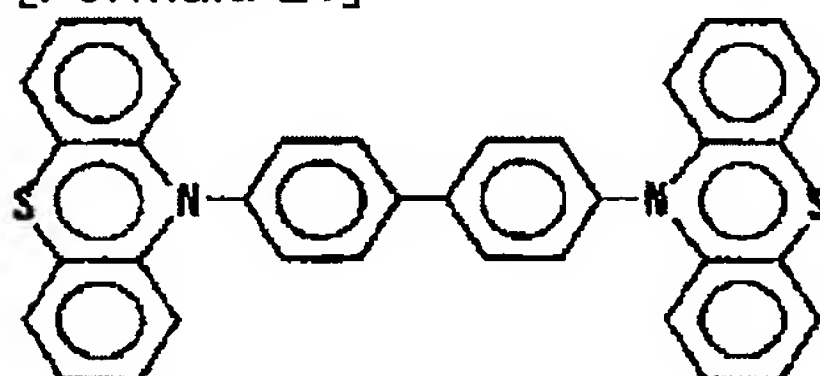
[0036]Or the kappa phthalocyanine shown in [the-izing 14], CBP shown in [the-izing 16], NPD shown in [the-izing 17], [0037]

[Formula 20]



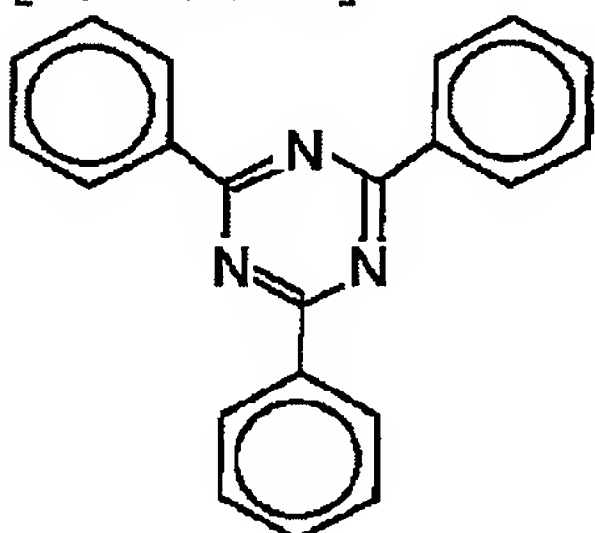


[0038]N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl 4,4'-diamine shown in [the-izing 20] (henceforth [ TPD ]), [0039]  
[Formula 21]

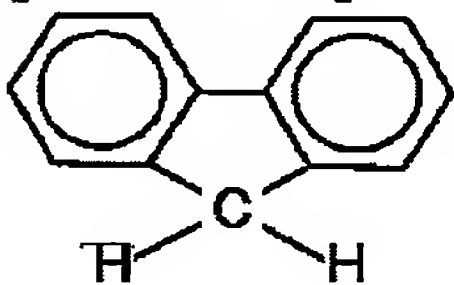


[0040]The low molecule of the 4,4'-bis(10-phenothiazinyl)biphenyl etc. which are shown in [the-izing 21] can also be used.

[0041]The electron block layer 30 is a layer for blocking an electron, in order that the electron poured in to the luminous layer 40 may protect passing to the positive electrode layer 10 as it is from the catholyte 70, and it comprises an electronic block nature substance. PVK shown in [the-izing 1] as an electronic block nature substance, for example, CBP shown in [the-izing 16], NPD shown in [the-izing 17], the poly (\*\*\*\*- phenylenevinylene) shown in [the-izing 19], TPD shown in [the-izing 20], and 4,4'-bis(10-phenothiazinyl)biphenyl shown in [the-izing 21], [0042]  
[Formula 22]



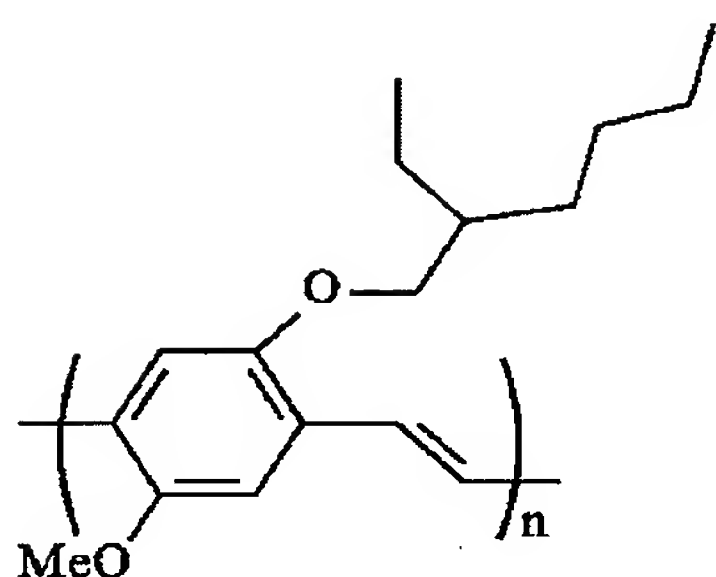
[0043]2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazole shown in [the-izing 22], [0044]  
[Formula 23]



[0045]FUOREN etc. which are shown in [the-izing 23] can be mentioned.

[0046]Since the luminous layer 40 has the dopant 41 and the host agent 42 and these dopants 41 and the host agent 42 are distributed uniformly, it is also possible to add binder polymers. The host agent 42 is a substance which activation is carried out and acts as an exciton when the electron hole and electron which were poured in, respectively recombine in the luminous layer 40 from the positive electrode layer 10 and the catholyte 70, The Polyful Oren compound (for example, dinormal octyl Polyful Oren to whom it is shown by [the-izing 18]) who has PVK shown in [the-izing 1], and a repeating unit shown in [the-izing 3], and CBP shown in [the-izing 16], [0047]

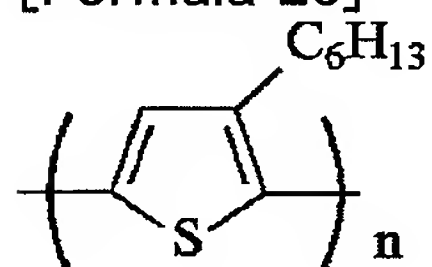
[Formula 24]



[0048]Poly (2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (henceforth MEH-PPV) shown in [the-izing 24]

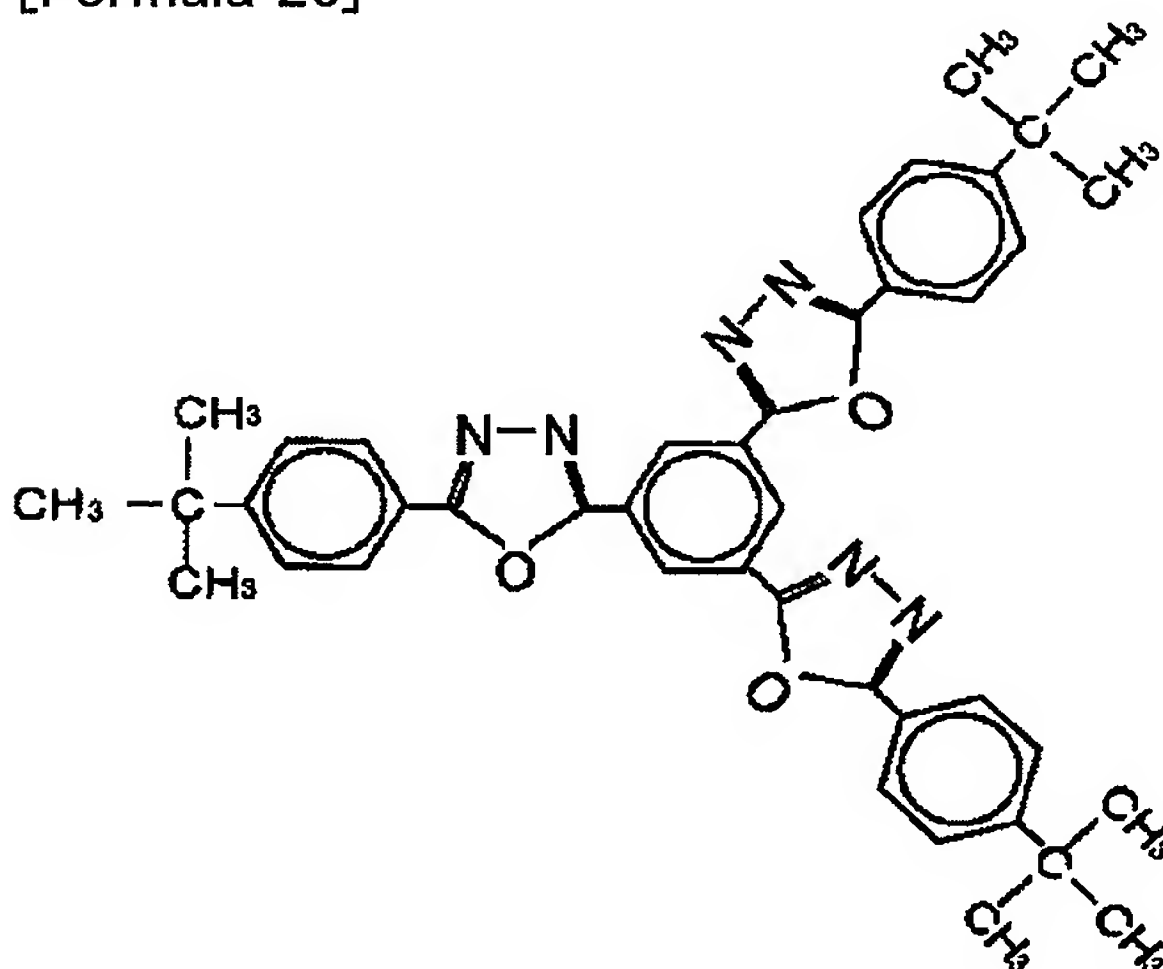
[0049]

[Formula 25]



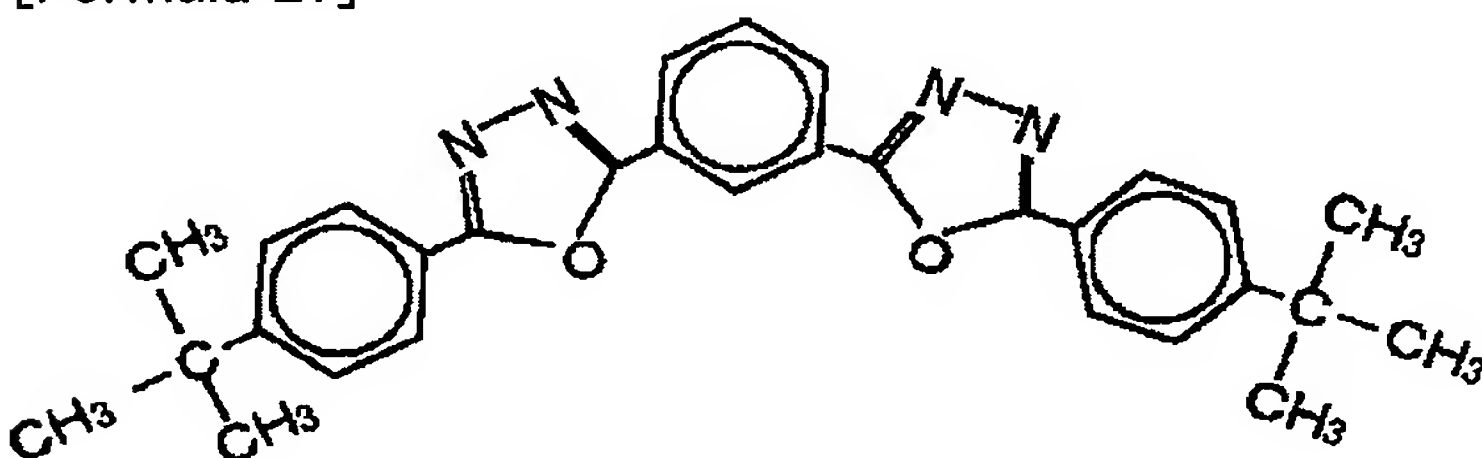
[0050]Poly shown in [the-izing 25] (3-hexylthiophene), [0051]

[Formula 26]



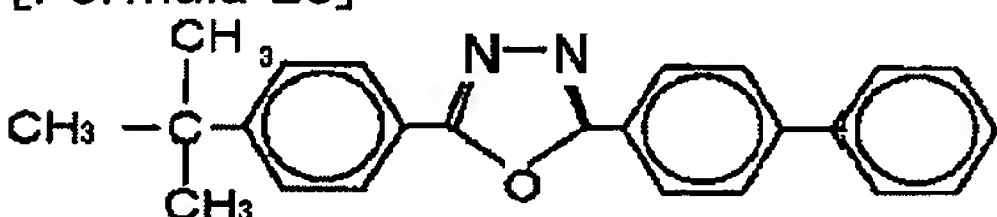
[0052]1,3,5-Tori (5-(4-tert-buthylphenyl)-1,3,4-oxadiazole) phenyl shown in [the-izing 26] (OXD-1 is said below.), [0053]

[Formula 27]



[0054]1,3 \*\*JI (5-(4-tert-buthylphenyl)-1,3,4-oxadiazole) phenyl shown in [the-izing 27] (OXD-7 is said below.), [0055]

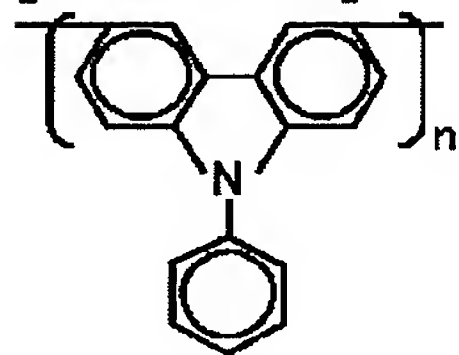
[Formula 28]



[0056]2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-buthylphenyl)-1 shown in [the-izing 28], 3, and 4-oxadiazole --

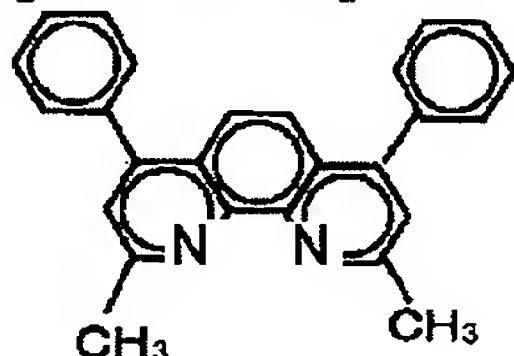
(-- it is also called the following PBD.) [0057]

[Formula 29]



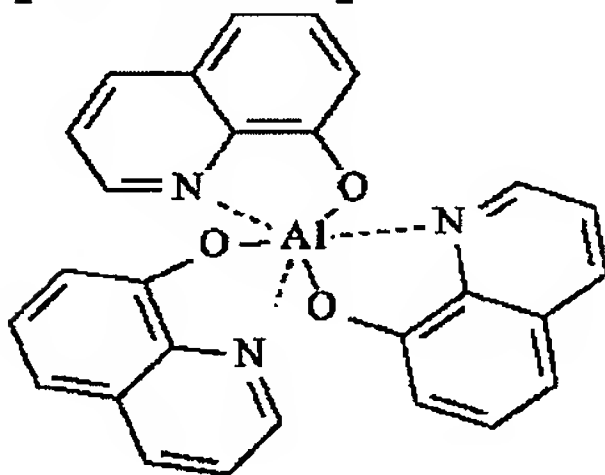
[0058]N-phenylpolycarbazole shown by [the-izing 29], [0059]

[Formula 30]



[0060]BASOKYU pro yne shown in [the-izing 30] (henceforth [ BCP ]), [0061]

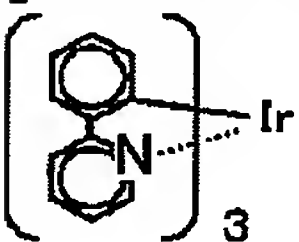
[Formula 31]



[0062]The tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq3 is said below.) etc. which are shown in [the-izing 31] are mentioned.

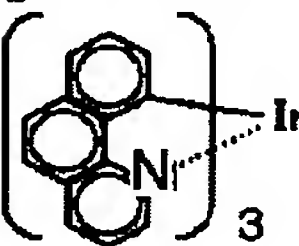
[0063]On the other hand, the dopant 41 of the luminous layer 40 is a substance which emits phosphorescence with the excitation energy of the exciton slack host agent 42, [0064]

[Formula 32]



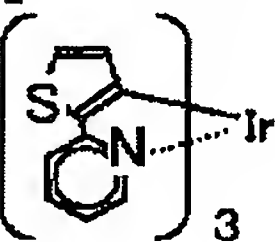
[0065]The Tris(2-phenylpyridine) iridium complex shown in [the-izing 32] (Ir(ppy)<sub>3</sub> is said below.), [0066]

[Formula 33]



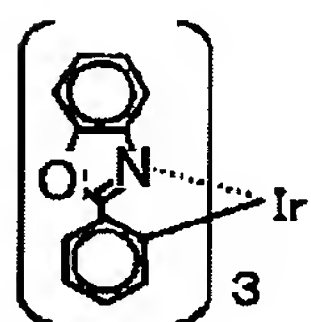
[0067]

[Formula 34]



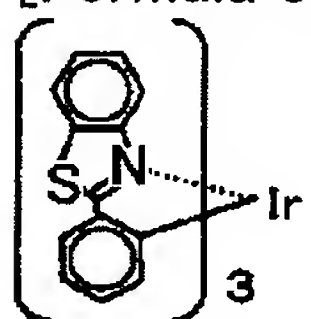
[0068]

[Formula 35]



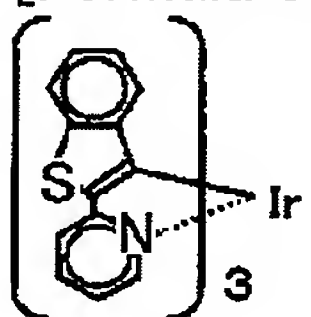
[0069]

[Formula 36]



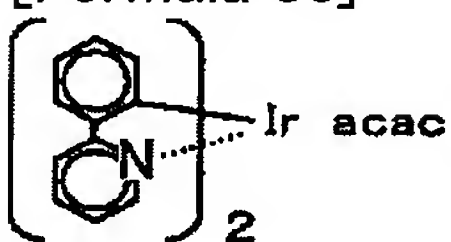
[0070]

[Formula 37]



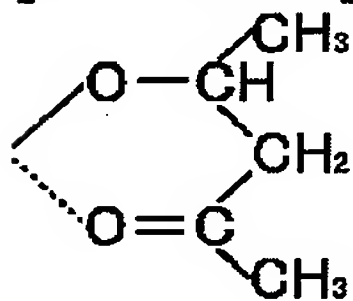
[0071]

[Formula 38]



[0072](Inside of a chemical formula [the-izing 38], and acac) [0073]

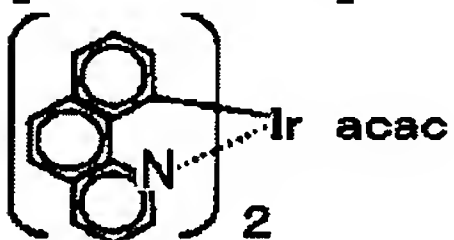
[Formula 39]



[0074]A functional group shown by [the-izing 39] is shown. the following -- the same in a chemical formula shown in the [-izing 40] thru/or the [-izing 44].

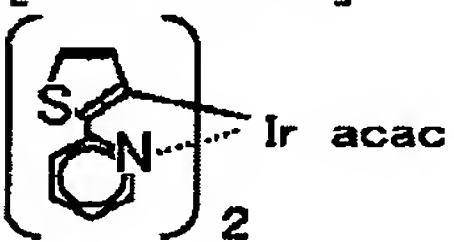
[0075]

[Formula 40]



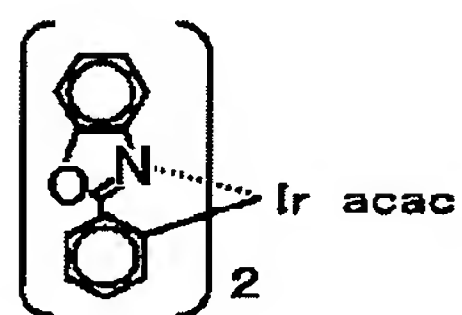
[0076]

[Formula 41]



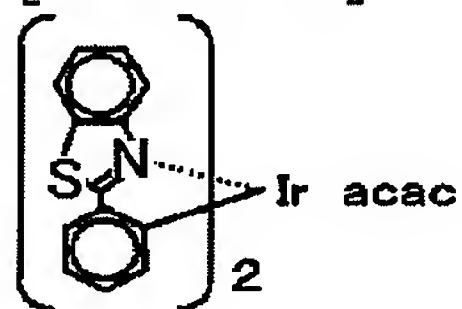
[0077]

[Formula 42]



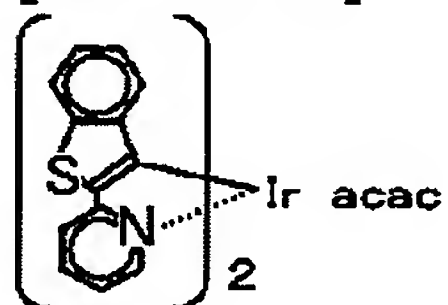
[0078]

[Formula 43]



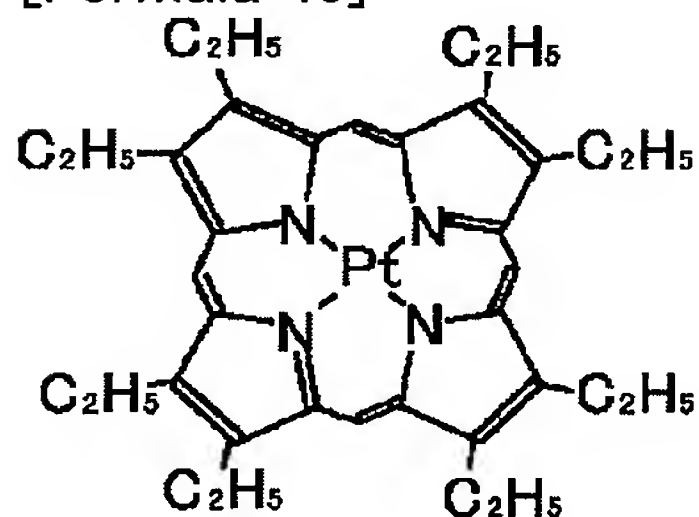
[0079]

[Formula 44]



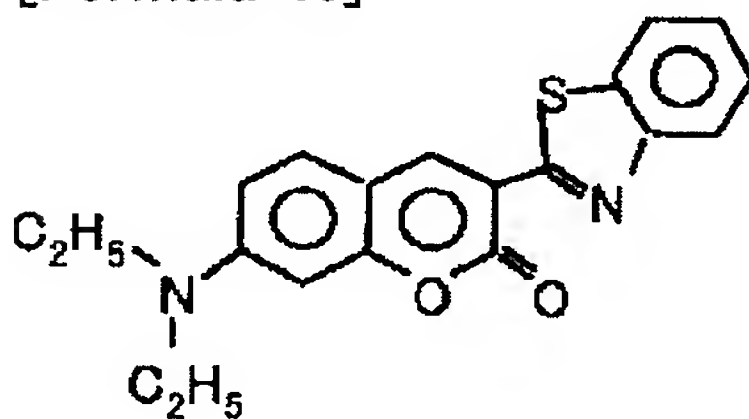
[0080][—izing 33] Or iridium complex compound shown by [the—izing 38], the [—izing 40], or the [—izing 44], [0081]

[Formula 45]



[0082]2,3,7,8,12,13,17,18—octaethyl—21 H,23H—platinum (II) porphyrin shown in [the—izing 45] (henceforth the following), [0083]

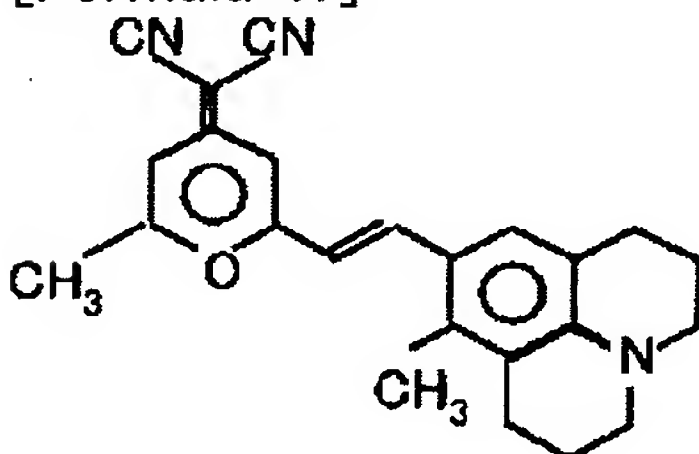
[Formula 46]



[0084]The 3-(2'-benzothiazolyl)-7-diethylamino coumarin shown in [the—izing 46] (henceforth the coumarin 6)

[0085]

[Formula 47]





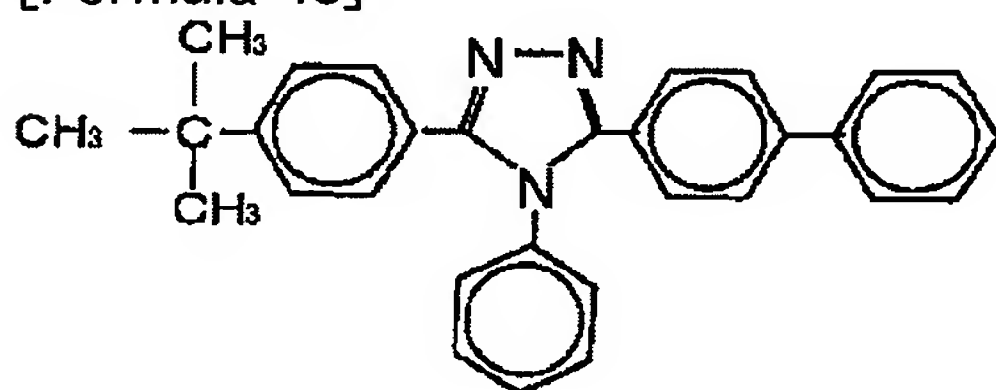
[0086]The propane-dinitrile (DCM2 is said below.) etc. which are shown in [the-izing 47] (2-methyl-6-(2-(2,3,6,7-tetrahydro 1H, 5H-benzo (ij) KUINO lysine 9-yl) ethenyl)-4H-pyran-4-ylidene) can be mentioned.

[0087]As an example of the binder polymers which can be added to the luminous layer 40, polystyrene, Polyvinyl biphenyl, polyvinyl phenanthrene, polyvinyl anthracene, Polyvinyl perylene, poly (ethylene-co-vinyl acetate), cis of polybutadiene, trans, poly (2-vinylnaphthalene), A polyvinyl pyrrolidone, polystyrene, poly (methyl methacrylate), Poly (vinyl acetate), poly (2-vinylpyridine co-styrene), A polyacenaphthylene, poly (acrylonitrile co-butadiene), poly (benzyl methacrylate), poly (vinyltoluene), poly (styrene co-acrylonitrile), poly (4-vinylbiphenyl), a polyethylene glycol, etc. are mentioned.

[0088]The hole block layer 50 is a layer for blocking an electron hole, in order that an electron hole poured in to the luminous layer 40 may protect passing to the catholyte 70 as it is from the positive electrode layer 10, and it comprises an electron hole block nature substance. PBD shown in OXD-1 shown in [the-izing 26], and the [the-izing 28] as an electron hole block nature substance, for example, BCP shown in [the-izing 30], Alq3 which are shown in [the-izing 31],

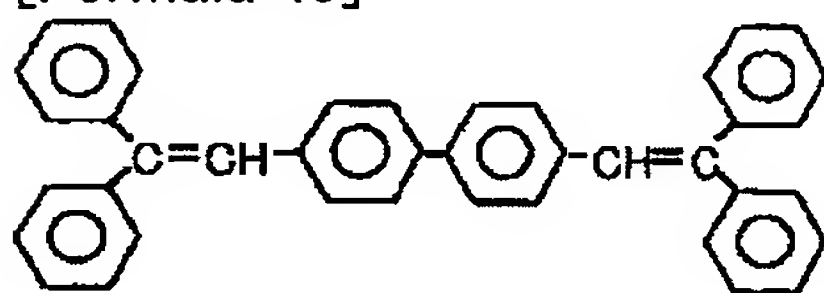
[0089]

[Formula 48]



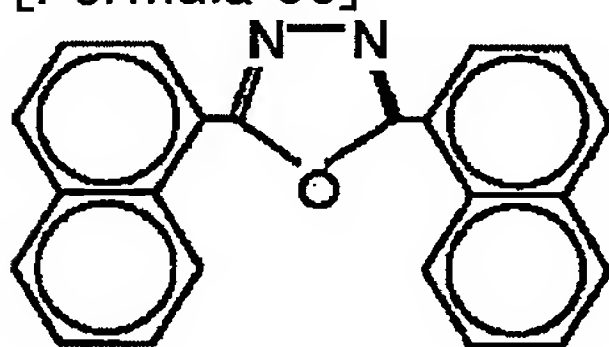
[0090]3-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-4-phenyl-1,2,4-triazole shown in [the-izing 48] (henceforth TAZ), [0091]

[Formula 49]



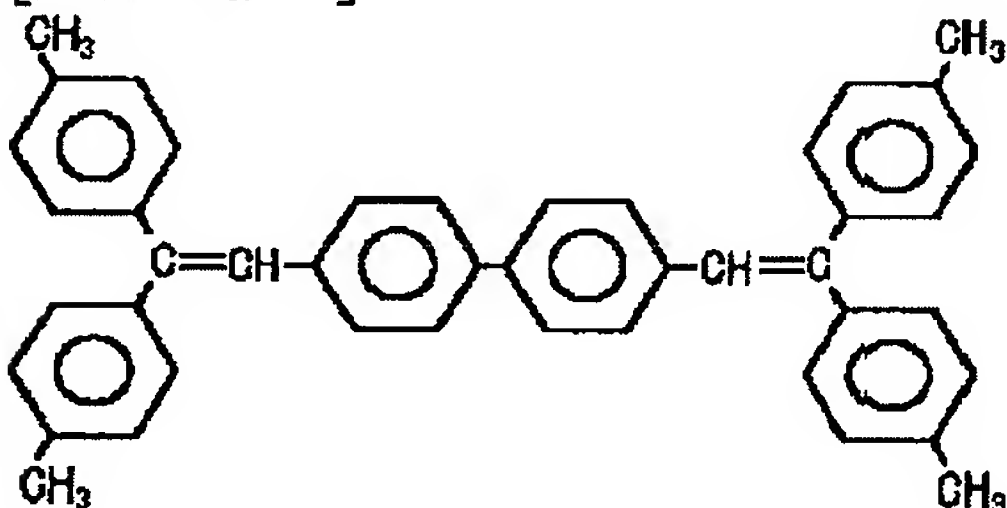
[0092]4,4'-bis(1,1-diphenylethenyl)biphenyl shown in [the-izing 49] (DPVBi is also told to below.), [0093]

[Formula 50]



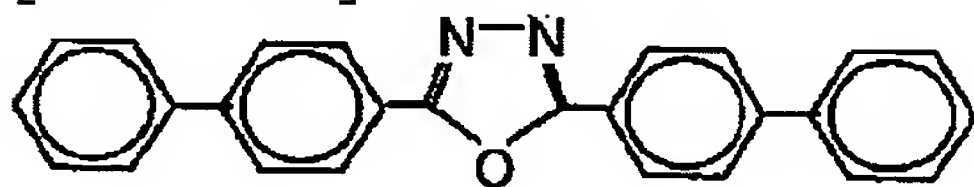
[0094]2,5-bis(1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazole shown in [the-izing 50] (BND is also told to below.) [0095]

[Formula 51]



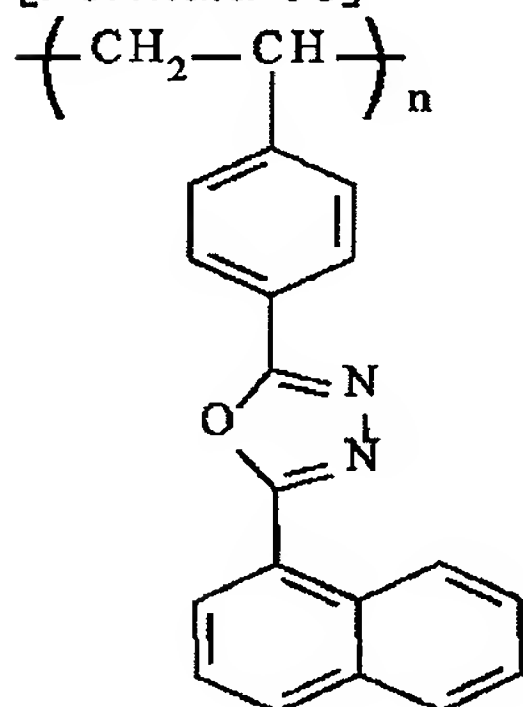
[0096]4,4'-bis(1,1-bis(4-methylphenyl)ethenyl)biphenyl shown in [the-izing 51] (henceforth the following), [0097]

[Formula 52]



[0098]2,5-bis(4-biphenyl)-1 shown in [the-izing 52], 3, 4-oxadiazole (henceforth [ BBD ]),  
[0099]

[Formula 53]

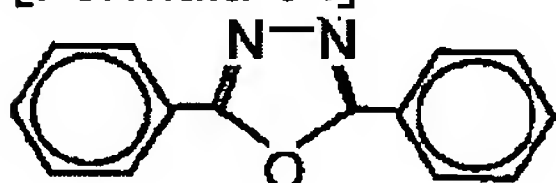


[0100]A polyvinyl oxadiazole system high molecular compound (henceforth PV-OXD) as shown in [the-izing 53] etc. can be mentioned.

[0101]The electron transport layer 60 is a layer for conveying the electron poured in from the catholyte 70, and contains an electron transporting agent. The composition which comprises electron-transport-property polymers and contains an electron-transport-property low molecule further is possible for an electron transporting agent.

[0102]PBD shown in OXD-7 shown in [the-izing 27], and the [-izing 28] as an example of an electron-transport-property low molecule here, BCP shown in [the-izing 30], Alq3 which are shown in [the-izing 31], TAZ shown in [the-izing 48], DPVBi shown in [the-izing 49], BND shown in [the-izing 50], DTVBi shown in [the-izing 51], BBD shown in [the-izing 52], [0103]

[Formula 54]



[0104]There are the 2,5-diphenyl- 1 and 3, 4-oxadiazole (henceforth PPD), etc. which are shown by [the-izing 54].

[0105]PV-OXD etc. which are shown in [the-izing 53] are mentioned as an example of electron-transport-property polymers.

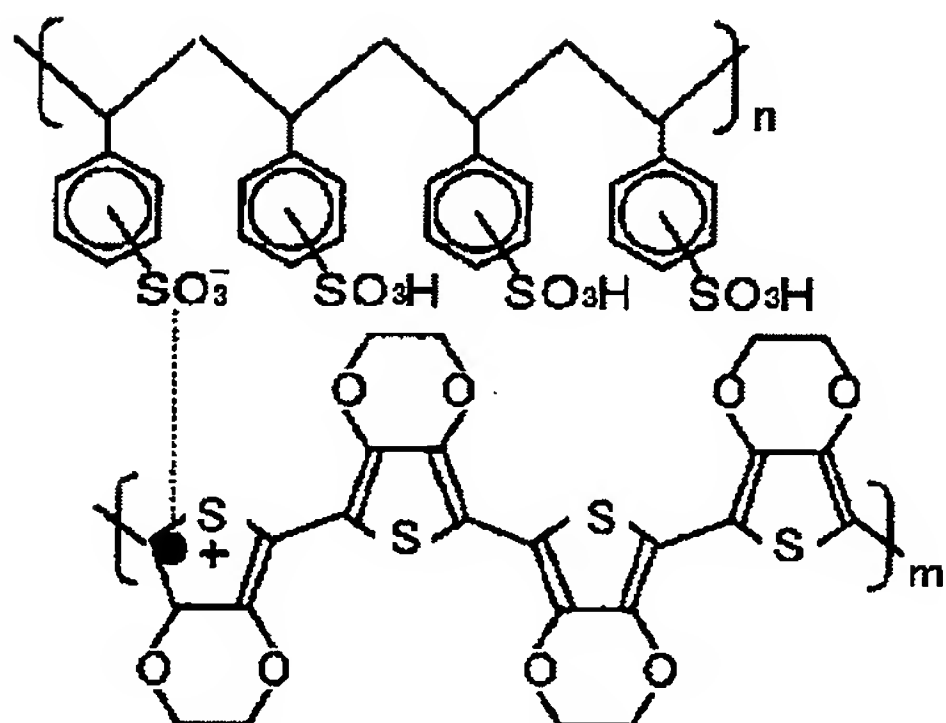
[0106]Element structure shown in drawing 2 thru/or drawing 4 is possible as what added change to basic structure of an organic electroluminescence element shown in drawing 1 because of the further improvement in luminous efficiency, or simplification of structure.

[0107]Element structure of an organic electroluminescence element shown by drawing 2 shows a 1st embodiment of an organic electroluminescence element by this invention. In element structure shown by drawing 1, the electron block layer 30 is omitted and the hole injection layer 21 is formed between the positive electrode layer 10 and the electron hole transporting bed 20 in drawing 2.

[0108]As a hole injectional substance which the hole injection layer 21 is a layer for raising electrical junction of a positive electrode layer and a luminous layer, and constitutes the hole injection layer 21, For example, metal phthalocyanines, such as kappa phthalocyanine shown in [the-izing 14], PEDT shown in [the-izing 15], and poly (3-hexylthiophene) shown in [the-izing 25]

[0109]

[Formula 55]

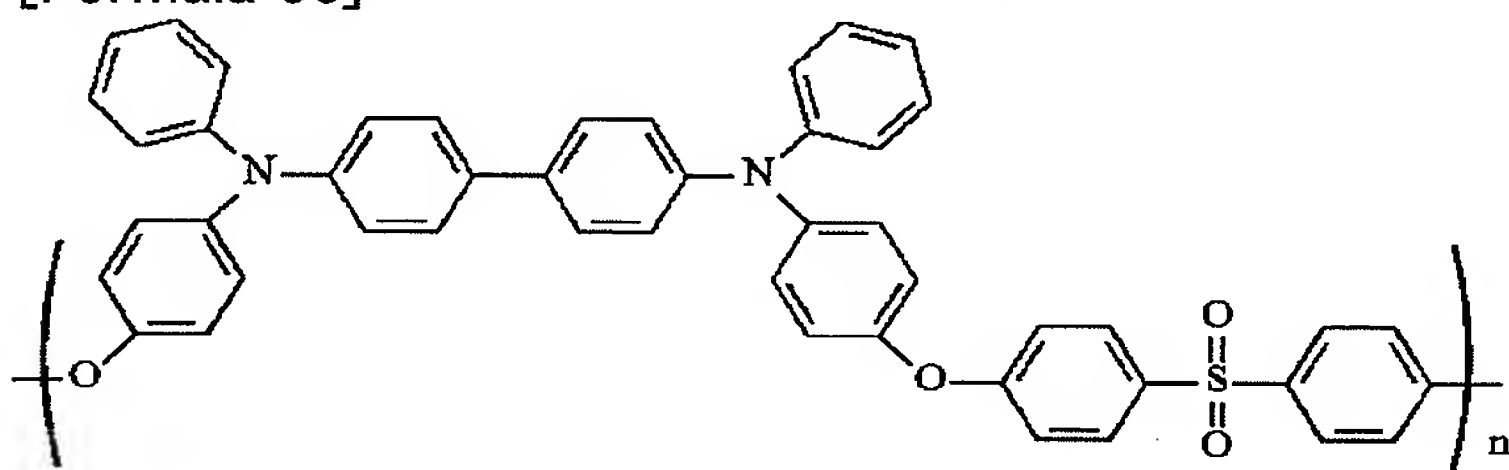


[0110] Poly(3, 4) ethylene dioxythiophene / polystyrene SARUFONETO (henceforth PEDT/PSS) shown by [the-izing 55] are mentioned.

[0111] By the way, if what doped the electronic receptiveness compound is used for an electron hole transportability substance as a material of a hole injection layer, by the electron transfer reaction between an electron hole transportability substance and an electronic receptiveness compound, charge transfer will arise, an electron hole will generate and the electrical conductivity of a hole injectional layer will improve. By this, the electrical junction between a positive electrode layer and a luminous layer can be raised further.

[0112] Thus, dinormal octyl Polyful Oren who shows PVK shown in [the-izing 1], and the [-izing 18] as an electron hole transportability substance used for a hole injection layer, for example, MEH-PPV shown in [the-izing 24], N-phenylpolycarbazole shown by [the-izing 29], [0113]

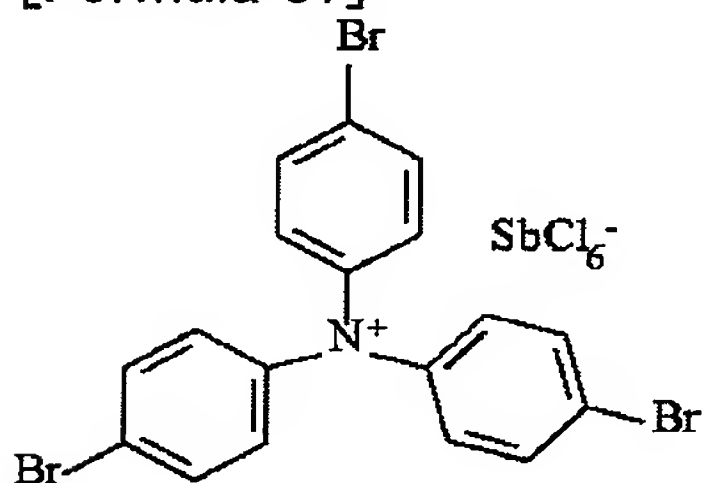
[Formula 56]



[0114] Electron hole transportability polymers, such as a TPD polymer compound (henceforth poly-TPD) shown in [the-izing 56], are mentioned.

[0115] TCNE shown in [the-izing 4] as an electronic receptiveness compound used for a hole injection layer in this way, TCNQ shown in [the-izing 5], TNAP shown in [the-izing 6], HCBP shown in [the-izing 7], TCTMCP shown in [the-izing 8], TCQQ shown in [the-izing 9], DDQ shown in [the-izing 10], [FeCp<sub>2</sub>] PF<sub>6</sub> shown in [the-izing 11], silver tetrafluoroborate which are shown in [the-izing 12] [0116]

[Formula 57]



[0117] Tris (4-bromophenyl) aminium hexachloro antimonate shown in [the-izing 57] (henceforth the following), Halogen simple substances, such as bromine, chlorine, and iodine, boron trifluoride, phosphorus pentafluoride, Lewis acid, such as antimony pentafluoride and arsenic pentafluoride, nitric acid, sulfuric acid, perchloric acid, Transition metal halide, such as proton acid, such as chloride, fluoric acid, fluosulfonic acid, and trifluoride methanesulfonate, or trichloride iron, molybdenum pentachloride, tungsten pentachloride, a tin tetrachloride, molybdenum

pentafluoride, ruthenium pentafluoride, tantalum pentabromide, and 4 iodination tin, can be mentioned.

[0118]Element structure of an organic electroluminescence element shown by drawing 3 omits the electron hole transporting bed 20, the electron block layer 30, the hole block layer 50, and the electron transport layer 60 of drawing 1, and forms the hole injection layer 21 between the positive electrode layer 10 and the luminous layer 40 in drawing 3.

[0119]In element structure shown by drawing 1, element structure of an organic electroluminescence element shown by drawing 4 omits the electron hole transporting bed 20 and the electron block layer 30, and forms the hole injection layer 21 between the positive electrode layer 10 and the luminous layer 40 in drawing 4.

[0120]Next, a manufacturing method of an organic electroluminescence element is explained using element structure shown in the 2nd embodiment slack drawing 3 of this invention.

[0121]First, the positive electrode layer 10 is formed in vacuum deposition or a sputtering technique on a transparent insulating support body used as a substrate (not shown), for example, a glass substrate.

[0122]Next, the 1st solution that dissolved or distributed to a solvent what doped an electronic receptiveness compound to electron hole transportability polymers or an electron hole transportability low molecule is created. Here, it is also possible to dissolve or distribute binder polymers further in the 1st solution. And the hole injection layer 21 is formed on the positive electrode layer 10 with wet process using the 1st solution. At this time, heat-treatment of the 1st solution will promote an electronic transfer reaction.

[0123]And an insolubilization process is performed by heating at 100 \*\* for about 20 hours to a hole injectional substance on the positive electrode layer 10 after that.

[0124]The 2nd solution that dissolved or distributed the dopant 41 and the host agent 42 of the luminous layer 40 to a solvent is created. Here, it is also possible to dissolve or distribute binder polymers further in the 2nd solution. And the luminous layer 40 is formed on the above-mentioned hole injection layer 21 with wet process using the 2nd solution.

[0125]A solubility parameter of a solvent used for the 2nd solution, It has a value which shows outside of a meltable range at forming temperature of the luminous layer 40 to substances (electron hole transportability polymers or an electron hole transportability low molecule, an electronic receptiveness compound, etc.) contained in the hole injection layer 21, In formation of performing an insolubilization process to a hole injectional substance, and the luminous layer 40 by wet process using such [ conjointly ] a solvent, an organic matter contained in the lower layer hole injection layer 21 is not dissolved.

[0126]When a solvent used for the 1st or 2nd solution of this time above evaporates by natural seasoning, the hole injection layer 21 and the luminous layer 40 are formed. In this case, it is not necessary to process heating, a polymerization by exposure of ultraviolet rays, hardening, etc., therefore a manufacturing process is easy, and productive efficiency can be raised.

[0127]The usual coating methods, such as casting method, the braid coat method, a dip coating method, a spin coat method, a spray coating method, a roll coating method, and an ink jet coating method, are included in wet process used by this invention, for example.

[0128]Finally, vacuum deposition etc. are used, the catholyte 70 is formed on the luminous layer 40, and an organic electroluminescence element by this invention is obtained.

[0129]Solubility parameter SP is defined by  $SP = \{(\Delta H - RT) / V\}^{1/2}$  at the absolute temperature T of a fluid of molar-heat-of-vaporization  $\Delta H$  and molar volume V. However, SP is a solubility parameter (unit:  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ) among the above-mentioned formula,  $\Delta H$  is the molar heat of vaporization (unit: cal/mol), R is a gas constant (unit: cal/(mol-K)), T is the absolute temperature (unit: K), and V is molar volume (unit:  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ).

[0130]Drawing 2 is a 1st embodiment of an organic electroluminescence element by this invention, Among a manufacturing process of element structure shown by above-mentioned drawing 3, pass a manufacturing process which forms the electron hole transporting bed 20, the luminous layer 40, the hole block layer 50, the electron transport layer 60, and the catholyte 70 one by one on this hole injection layer 21 after forming the hole injection layer 21.



[0131]And drawing 4 is a 3rd embodiment of an organic electroluminescence element by this invention, Among a manufacturing process of element structure shown by above-mentioned drawing 3, the luminous layer 40 is formed on this hole injection layer 21, and pass after that a manufacturing process which forms the hole block layer 50, the electron transport layer 60, and the catholyte 70 one by one, after forming the hole injection layer 21.

[0132]

[Example][Example 1] With a downflow-type plasma device, 1.25 kW, oxygen flow rate 150 cc/min, The ITO glass substrate which performed  $O_2$  plasma treatment on the conditions for processing time 1 minute (it marketing-ITO(s) and) Asahi Glass Co., Ltd. make : on 20ohm/\*\*, and 5.9 eV of work functions, Dinormal octyl Polyful Oren (ionization potential: 5.8 eV) 5mg shown in the [-izing 18] of 60,000 as polystyrene equivalent weight normal (henceforth a molecular weight) measured with gel par EISHON chromatography, As TBPAH shown in [the-izing 57], 1.5 mg (it is 30Wt% to dinormal octyl Polyful Oren), Performed the spin coat for 1 second at the number of rotations of 1000 rpm, and heated at 100 \*\* for 20 hours, the upper lamination solvent was made to insolubilize using the solution 1 which dissolved in 1 ml of tetrahydrofurans and was created, and the hole injection layer of 55-nm thickness was formed.

[0133]2 mg was dissolved in 1 ml of xylene solutions as dinormal octyl Polyful Oren who shows [the-izing 18], the solution 2 was created, on the hole injection layer, the solution 2 was used, the spin coat was performed for 1 second at the number of rotations of 1000 rpm, and the electron hole transporting bed of 20-nm thickness was formed.

[0134]On an electron hole transporting bed, CBP (ionization potential: 6.0 eV) shown in [the-izing 16] with the evaporation rate of 0.092nm/sec under the pressure condition of  $10^{-3}$ Pa, Vapor codeposition of the  $Ir(ppy)_3$  which can come, simultaneously is shown in [the-izing 32] with the evaporation rate of 0.008nm/sec was carried out, and the luminous layer of 18-nm thickness was formed.

[0135]On the luminous layer, BCP shown in [the-izing 30] with the evaporation rate of 0.1nm/sec was vapor-deposited under the pressure condition of  $10^{-3}$ Pa, and the hole block layer of 20-nm thickness was formed.

[0136]Furthermore, on the hole block layer, Alq3 shown in [the-izing 31] with the evaporation rate of 0.1nm/sec was vapor-deposited, and the electron transport layer of 6-nm thickness was formed.

[0137]On the electron transport layer, lithium fluoride was vapor-deposited to 0.5 nm of thickness with the evaporation rate of 0.01nm/sec, further, aluminum was vapor-deposited to 50-nm thickness with the evaporation rate of 1nm/sec, the negative pole was formed, and the element shown in drawing 2 was produced.

[0138]At this time, luminescence of luminosity  $520 \text{ cd/m}^2$  was obtained by driver voltage 4.3V and current density  $1 \text{ mA/cm}^2$ .

[0139]Instead of dinormal octyl Polyful Oren of [the comparative example 1] and [Example 1], and TBPAH, The element shown in drawing 2 like [Example 1] was produced under the pressure condition of  $10^{-3}$ Pa using CuPc (ionization potential: 5.4 eV) shown in [the-izing 14] except having vapor-deposited and formed the hole injection layer of 40-nm thickness with the evaporation rate of 0.1nm/sec.

[0140]At this time, luminescence of luminosity  $500 \text{ cd/m}^2$  was obtained by current density  $1 \text{ mA/cm}^2$  and the driver voltage 4.5V.

[0141]Instead of dinormal octyl Polyful Oren of [the comparative example 2] and [Example 1], as poly-TPD (ionization potential: 5.45 eV) shown in [the-izing 56], 3.5 mg, A spin coat is performed for what dissolved 1.05 mg in 1 ml of dichloroethane solutions as TBPAH for 1 second at the number of rotations of 1000 rpm, Heated at 100 \*\* for 20 hours, the upper lamination solvent was made to insolubilize, and the element shown in drawing 2 like [Example 1] was produced except having formed the hole injection layer of 40-nm thickness.

[0142]At this time, luminescence of luminosity  $510 \text{ cd/m}^2$  was obtained by current density



1mA/cm<sup>2</sup> and the driver voltage 4.7V.

[0143]It turns out that driver voltage will go up in current density [ of 1mA/cm ]<sup>2</sup> according to [Example 1], the [comparative example 1], and the [comparative example 2] if the ionization potential difference between a hole injection layer and an electron hole transporting bed is large.

[0144]In formation of the electron hole transporting bed of [the comparative example 3] and [Example 1], instead of dinormal octyl Polyful Oren, The element shown in drawing 2 like

[Example 1] was produced under the pressure condition of 10<sup>-3</sup>Pa using NPD (ionization potential: 5.4 eV) shown in [the-izing 17] except having vapor-deposited and formed the electron hole transporting bed of 40-nm thickness with the evaporation rate of 0.1nm/sec.

[0145]At this time, luminescence of luminosity 500 cd/m<sup>2</sup> was obtained by current density 1mA/cm<sup>2</sup> and the driver voltage 4.7V.

[0146][Example 1] and the [comparative example 3] show that driver voltage goes up in current density 1 mA/cm<sup>2</sup>, when the ionization potential difference between an electron hole transporting bed and a luminous layer host agent is large.

[0147]Except having changed the dope concentration (weight % to dinormal octyl Polyful Oren) of TBPAH of [Examples 2-5], the [comparative examples 4 and 5], and [Example 1] like following [table 1], When the element shown in drawing 2 like [Example 1] was produced, luminescence of the luminous efficiency shown in following [table 1] was obtained.

[0148]

[Table 1]

実施例	ドーパ剤濃度 (wt%)	1 mA / cm <sup>2</sup> での性能	
		電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
2	0.10	4.8	510
3	1.00	4.3	515
4	10.00	4.3	520
5	70.00	4.3	510
比較例 4	0.05	4.9	505
比較例 5	80.00	4.3	500

[0149]When dope concentration is less than 0.1%, the driver voltage in current density 1 mA/cm<sup>2</sup> goes up, and [Table 1] shows that the luminosity in 1 mA/cm<sup>2</sup> falls, when dope concentration is larger than 70%.

[0150]Instead of dinormal octyl Polyful Oren of [Example 6] and [Example 1], as N-phenylpolycarbazole (ionization potential: 5.9 eV) shown in [the-izing 29], 3 mg, What dissolved 0.9 mg in 1 ml of dichloroethanes is used as TBPAH, The spin coat was performed for 1 second at the number of rotations of 1000 rpm, and the element shown in drawing 2 like [Example 1] was produced except having heated at 100 \*\* for 20 hours, having made the upper lamination solvent insolubilize, and having formed the hole injection layer of 45-nm thickness.

[0151]At this time, luminescence of luminosity 510 cd/m<sup>2</sup> was obtained by current density 1mA/cm<sup>2</sup> and the driver voltage 4.3V.

[0152]Instead of dinormal octyl Polyful Oren of [Example 7] and [Example 1], as PVK (ionization potential: 6.1 eV) shown in [the-izing 1], 3 mg, The element shown in drawing 2 like [Example 1] was produced except having performed the spin coat for 1 second at the number of rotations of 1000 rpm, and not having performed heating using what dissolved 0.9 mg in 1 ml of dichloroethanes as TBPAH, but having formed the hole injection layer of 45-nm thickness.

[0153]At this time, luminescence of luminosity 500 cd/m<sup>2</sup> was obtained by current density 1mA/cm<sup>2</sup> and the driver voltage 4.3V.

[0154]Except having used the dopant shown in following [table 2] instead of TBPAH of [Examples 8-32] and [Example 1], when the element shown in drawing 2 like [Example 1] was produced, the luminous efficiency shown in following [table 2] was acquired. The addition of dopant was made into 30 % of the weight to host agent slack dinormal octyl Polyful Oren.

[0155]

[Table 2]

実施例	ドーパ剤	1 mA/cm <sup>2</sup> での性能	
		電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
8	Br <sub>2</sub>	4.4	500
9	Cl <sub>2</sub>	4.3	510
10	I <sub>2</sub>	4.5	510
11	BF <sub>3</sub>	4.5	515
12	PF <sub>5</sub>	4.6	500
13	SbF <sub>5</sub>	4.5	500
14	AsF <sub>5</sub>	4.5	503
15	HNO <sub>3</sub>	4.6	500
16	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.3	515
17	HClO <sub>4</sub>	4.4	510
18	HCl	4.3	515
19	HF	4.5	510
20	FSO <sub>3</sub> H	4.6	505
21	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	4.5	510
22	FeCl <sub>3</sub>	4.3	517
23	MoCl <sub>5</sub>	4.4	518
24	WCl <sub>5</sub>	4.4	512
25	SnCl <sub>4</sub>	4.4	505
26	MoF <sub>5</sub>	4.3	505
27	RuF <sub>5</sub>	4.6	500
28	TaBr <sub>5</sub>	4.5	500
29	SnF <sub>4</sub>	4.5	500
30	[化 5]	4.7	500
31	[化 4]	4.7	500
32	[化 1 O]	4.3	518

[0156][Example 33] With a downflow-type plasma device, 1.25 kW, Oxygen flow rate 150 cc/min, the ITO glass substrate which performed O<sub>2</sub> plasma treatment on the conditions for processing time 1 minute (it marketing-ITO(s) and) Asahi Glass Co., Ltd. make : on 20ohm/\*\*, and 5.9 eV of work functions, Dinormal octyl Polyful Oren (ionization potential: 5.8 eV) 5mg shown in the [-izing 18] of 60,000 as polystyrene equivalent weight normal (henceforth a molecular weight) measured with gel par EISHON chromatography, As TBPAH shown in [the-izing 57], 1.5 mg (it is 30Wt% to dinormal octyl Polyful Oren), Performed the spin coat for 1 second at the number of rotations of 1000 rpm, and heated at 100 \*\* for 20 hours, the upper lamination solvent was made to insolubilize using the solution 1 which dissolved in 1 ml of tetrahydrofurans and was created, and the hole injection layer of 55-nm thickness was formed.

[0157]9 mg was dissolved in 1 ml of xylene as dinormal octyl Polyful Oren, the solution 2 was created, on the hole injection layer, the solution 2 was used, the spin coat was performed for 1 second at the number of rotations of 1000 rpm, and the luminous layer of 100-nm thickness was formed.

[0158]On the luminous layer, calcium was vapor-deposited to 20-nm thickness with the evaporation rate of 0.1nm/sec, aluminum was vapor-deposited to 50-nm thickness with the evaporation rate of 1 morenm/sec, the negative pole was formed by pressure condition 10<sup>-4</sup>Pa, and the element shown in drawing 3 was produced.

[0159]At this time, luminescence of luminosity 100 cd/m<sup>2</sup> was obtained by current density 3mA/cm<sup>2</sup> and the driver voltage 3.5V.

[0160][Examples 34 and 35] The host agent shown in following [table 3] was used for the hole injection layer, and the element shown in drawing 3 like [Example 33] was produced except having added TBPAH shown in [the-izing 57] 30% of the weight to the host agent.

[0161]In the [comparative example 6] in the following [table 3], after carrying out the spin coat of PEDT/PSS shown in [the-izing 55] for 60 seconds at the number of rotations of 1500 rpm of slope 1000 rpm/s, it heated at 200 \*\* for 5 minutes, and the hole injection layer of 60-nm thickness was formed. Dopant does not use at this time.

[0162]

[Table 3]

実施例	正孔注入層 ホスト剤	3 mA/cm <sup>2</sup> での性能	
		電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
34	[化 2 9]	3.5	100
35	[化 1]	3.5	100
比較例 6	[化 5 5]	4.0	100

[0163]It turns out that the driver voltage in current density [ of 1mA/cm ] <sup>2</sup> will go up according to the [comparative example 6] of [Table 3] if the ionization potential difference between a hole injection layer and a luminous layer is large.

[0164]Except having changed the dope concentration (weight % to dinormal octyl Polyful Oren) of TBPAH of [Examples 36-39], the [comparative examples 7 and 8], and [Example 33] like following [table 4], When the element shown in drawing 3 like [Example 33] was produced, luminescence of the luminous efficiency shown in following [table 4] was obtained.

[0165]

[Table 4]

実施例	ドーパ剤濃度 (wt%)	1 mA/cm <sup>2</sup> での性能	
		電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
36	0.10	3.5	100
37	1.00	3.5	100
38	10.00	3.5	100
39	70.00	3.5	100
比較例 7	0.05	3.7	95
比較例 8	80.00	3.5	90

[0166]When dope concentration is less than 0.1%, the driver voltage in current density 1 mA/cm<sup>2</sup> goes up, and the [comparative example 7] and the [comparative example 8] of [Table 4] show that luminosity falls, when dope concentration becomes larger than 70%.

[0167]Except having used the dopant shown in following [table 5] instead of TBPAH of [Examples 40-64] and [Example 33], when the element shown in drawing 3 like [Example 33] was produced, luminescence of the luminous efficiency shown in following [table 5] was obtained. The addition of dopant was made into 30 % of the weight to host agent slack dinormal octyl Polyful Oren.

[0168]

[Table 5]

実施例	ドーパ剤	1 mA/cm <sup>2</sup> での性能	
		電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
40	Br <sub>2</sub>	3.6	100
41	Cl <sub>2</sub>	3.5	100
42	I <sub>2</sub>	3.5	100
43	BF <sub>3</sub>	3.5	100
44	PF <sub>5</sub>	3.5	100
45	SbF <sub>5</sub>	3.6	100
46	AsF <sub>5</sub>	3.6	100
47	HNO <sub>3</sub>	3.6	100
48	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.5	100
49	HClO <sub>4</sub>	3.6	100
50	HCl	3.5	100
51	HF	3.6	100
52	FSO <sub>3</sub> H	3.5	100
53	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	3.6	100
54	FeCl <sub>3</sub>	3.4	100
55	MoCl <sub>5</sub>	3.6	100
56	WCl <sub>5</sub>	3.5	100
57	SnCl <sub>4</sub>	3.5	100
58	MoF <sub>5</sub>	3.6	100
59	RuF <sub>5</sub>	3.6	100
60	TaBr <sub>5</sub>	3.5	100
61	SnF <sub>4</sub>	3.6	100
62	[化 5]	3.5	100
63	[化 4]	3.5	100
64	[化 1 0]	3.4	100

[0169][Example 65] With a downflow-type plasma device, 1.25 kW, Oxygen flow rate 150 cc/min,

the ITO glass substrate which performed  $O_2$  plasma treatment on the conditions for processing time 1 minute (it marketing-ITO(s) and) Asahi Glass Co., Ltd. make : on 20ohm/\*\*, and 5.9 eV of work functions, Dinormal octyl Polyful Oren (ionization potential: 5.8 eV) 5mg shown in the [—izing 18] of 60,000 as polystyrene equivalent weight normal (henceforth a molecular weight) measured with gel par EISHON chromatography, As TBPAH shown in [the—izing 57], 1.5 mg (it is 30Wt% to dinormal octyl Polyful Oren), Performed the spin coat for 1 second at the number of rotations of 1000 rpm, and heated at 100 \*\* for 20 hours, the upper lamination solvent was made to insolubilize using the solution 1 which dissolved in 1 ml of tetrahydrofurans and was created, and the hole injection layer of 55-nm thickness was formed.

[0170]CBP shown in [the—izing 16] with the evaporation rate of 0.092nm/sec under the pressure condition of  $10^{-3}$ Pa on a hole injection layer — vapor codeposition of this, simultaneously the Ir (ppy)<sub>3</sub> shown in [the—izing 32] with the evaporation rate of 0.008nm/sec was carried out, and the luminous layer of 18-nm thickness was formed.

[0171]On the luminous layer, BCP shown in [the—izing 30] with the evaporation rate of 0.1nm/sec was vapor-deposited under the pressure condition of  $10^{-3}$ Pa, and the hole block layer of 20-nm thickness was formed.

[0172]Furthermore, on the hole block layer, Alq3 shown in [the—izing 31] with the evaporation rate of 0.1nm/sec was vapor-deposited, and the electron transport layer of 6-nm thickness was formed.

[0173]On the electron transport layer, lithium fluoride was vapor-deposited to 0.5 nm of thickness with the evaporation rate of 0.01nm/sec, further, aluminum was vapor-deposited to 50-nm thickness with the evaporation rate of 1nm/sec, the negative pole was formed, and the element shown in drawing 4 was produced.

[0174]At this time, luminescence of luminosity  $380 \text{ cd/m}^2$  was obtained by current density  $1 \text{ mA/cm}^2$  and the driver voltage 4.0V.

[0175]Instead of TBPAH, with dinormal octyl Polyful Oren of [the comparative example 9] and [Example 65], The element shown in drawing 4 like [Example 65] was produced under the pressure condition of  $10^{-3}$ Pa except having vapor-deposited CuPc (ionization potential: 5.4 eV) shown in [the—izing 14] with the evaporation rate of 0.1nm/sec to 40-nm thickness, and having formed the hole injection layer.

[0176]At this time, luminescence of luminosity  $350 \text{ cd/m}^2$  was obtained by current density  $1 \text{ mA/cm}^2$  and the driver voltage 4.5V.

[0177]Instead of dinormal octyl Polyful Oren of [the comparative example 10] and [Example 65], as poly-TPD (ionization potential: 5.45 eV) shown in [the—izing 56], 3.5 mg, The solution which dissolved 1.05 mg in 1 ml of dichloroethane solutions is used as TBPAH, Performed the spin coat for 1 second at the number of rotations of 1000 rpm, and heated at 100 \*\* for 20 hours, the upper lamination solvent was made to insolubilize, and the element shown in drawing 4 like [Example 65] was produced except having formed the hole injection layer of 40-nm thickness.

[0178]At this time, luminescence of luminosity  $380 \text{ cd/m}^2$  was obtained by current density  $1 \text{ mA/cm}^2$  and the driver voltage 4.5V.

[0179]It turns out that the driver voltage in current density  $1 \text{ mA/cm}^2$  will go up according to [Example 65], the [comparative example 9], and the [comparative example 10] if the ionization potential difference between a hole injection layer and a luminous layer is large.

[0180][Examples 66-69] — the dope concentration (weight % to dinormal octyl Polyful Oren) of [comparative example 11 and 12]:TBPAH, Except having carried out like following [table 6], when the element shown in drawing 4 like [Example 65] was produced, luminescence of the luminous efficiency shown in following [table 6] was obtained.

[0181]

[Table 6]



実施例	ドーパ剤濃度 (wt%)	1 mA/cm <sup>2</sup> での性能	
		電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
66	0.10	4.1	360
67	1.00	4.0	365
68	10.00	4.0	375
69	70.00	4.0	370
比較例 11	0.05	4.2	355
比較例 12	80.00	4.0	345

[0182][Table 6] When dope concentration is less than 0.1%, the driver voltage in current density 1 mA/cm<sup>2</sup> goes up, and the inner [comparative example 11] and the [comparative example 12] show that the luminosity in 1 mA/cm<sup>2</sup> falls, when larger than 70%.

[0183]Instead of dinormal octyl Polyful Oren of [Example 70] and [Example 65], as N-phenylpolycarbazole shown in [the-izing 29], 3 mg, 0.9 mg was dissolved in 1 ml of dichloroethanes as TBPAH, the solution was created, the spin coat was performed for 1 second at the number of rotations of 1000 rpm using this solution, and the element shown in drawing 4 like [Example 65] was produced except having formed the hole injection layer of 45-nm thickness.

[0184]At this time, luminescence of luminosity 380 cd/m<sup>2</sup> was obtained by current density 1mA/cm<sup>2</sup> and the driver voltage 4V.

[0185]Instead of dinormal octyl Polyful Oren of [Example 71] and [Example 65], Dissolve 0.9 mg in 1 ml of dichloroethanes as 3 mg and TBPAH as PVK shown in [the-izing 1], and a solution is created, The spin coat was performed for 1 second at the number of rotations of 1000 rpm using this solution, and the element shown in drawing 4 like [Example 65] was created except having formed the hole injection layer of 45-nm thickness.

[0186]At this time, luminescence of luminosity 380 cd/m<sup>2</sup> was obtained by current density 1mA/cm<sup>2</sup> and the driver voltage 4.1V.

[0187]Except having used the dopant shown in following [table 7] instead of TBPAH of [Examples 72-96] and [Example 65], when the element shown in drawing 4 like [Example 65] was created, luminescence of the luminous efficiency shown in following [table 7] was obtained. The addition of dopant was made into 30 % of the weight to host agent slack dinormal octyl Polyful Oren.

[0188]

[Table 7]

実施例	ドーパ剤	1 mA/cm <sup>2</sup> での性能	
		電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
72	Br <sub>2</sub>	4.1	365
73	Cl <sub>2</sub>	4.0	370
74	I <sub>2</sub>	4.2	365
75	BF <sub>3</sub>	4.2	365
76	PF <sub>5</sub>	4.2	368
77	SbF <sub>5</sub>	4.2	372
78	AsF <sub>5</sub>	4.3	368
79	HNO <sub>3</sub>	4.2	370
80	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.0	375
81	HClO <sub>4</sub>	4.1	370
82	HCl	4.0	375
83	HF	4.1	367
84	FSO <sub>3</sub> H	4.2	365
85	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	4.2	365
86	FeCl <sub>3</sub>	4.0	375
87	MoCl <sub>5</sub>	4.1	370
88	WCl <sub>5</sub>	4.2	370
89	SnCl <sub>4</sub>	4.2	365
90	MoF <sub>5</sub>	4.1	370
91	RuF <sub>5</sub>	4.2	367
92	TaBr <sub>5</sub>	4.2	370
93	SnF <sub>4</sub>	4.2	370
94	[化 5]	4.2	365
95	[化 4]	4.2	365
96	[化 10]	4.0	375



[0189]

[Effect of the Invention]The organic electroluminescence element by this invention so that clearly from the above explanation, Since the hole injection layer which constitutes this adds an electronic receptiveness compound to the electron hole transportability polymers which have not less than 5.5-eV comparatively high ionization potential and is formed in them, While having high electric conductivity, even when using the luminous layer host agent the case where a conductive polymer is used for the luminous layer and electron hole transporting bed which adjoin a hole injection layer and are formed, and for phosphorescence luminescence, a hole-injection barrier can be reduced. For this reason, an electron hole can pour in from a positive electrode layer certainly to a luminous layer, and electrical junction can improve, and driver voltage can be fallen. Such an organic electroluminescence element is provided with good luminous efficiency.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]Element structure of an organic electroluminescence element

[Drawing 2]A 1st embodiment of the element structure of this invention

[Drawing 3]A 2nd embodiment of the element structure of this invention

[Drawing 4]A 3rd embodiment of the element structure of this invention

[Description of Notations]

10 Positive electrode layer

21 Hole injection layer

40 Luminous layer

70 Catholyte

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

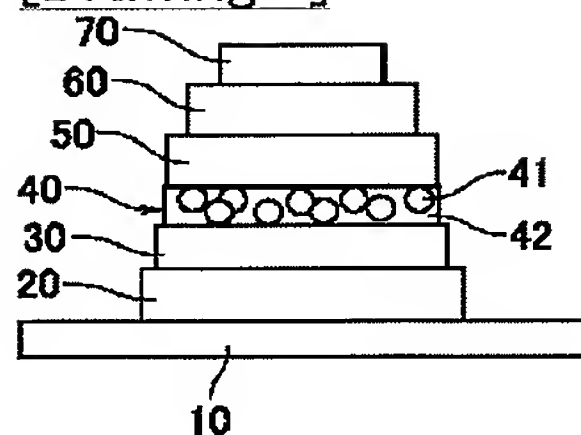
3.In the drawings, any words are not translated.

---

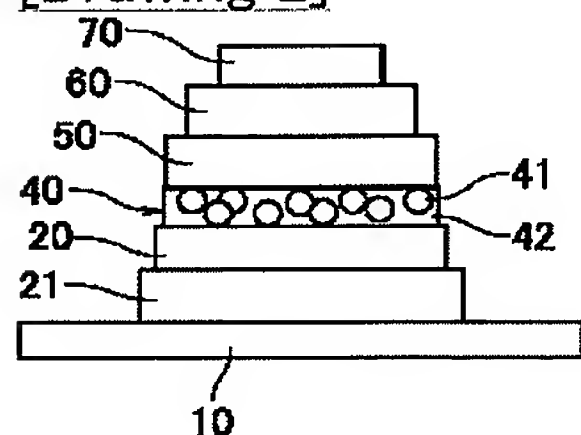
DRAWINGS

---

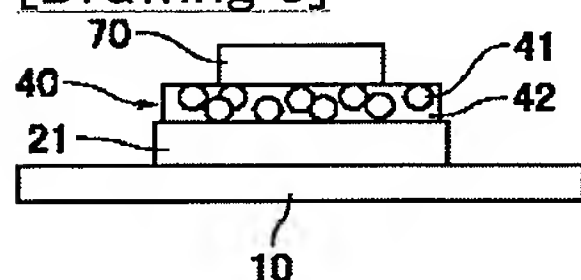
[Drawing 1]



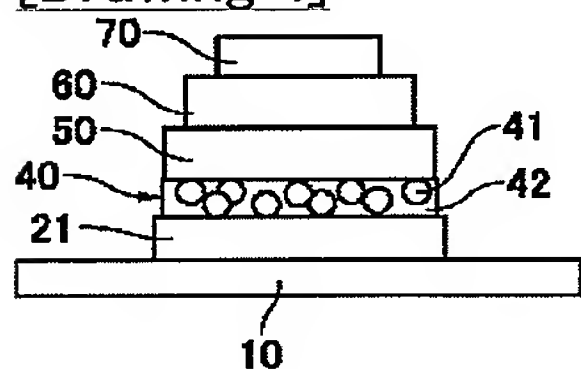
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-217862

(P2003-217862A)

(43)公開日 平成15年7月31日(2003.7.31)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	D 3 K 0 0 7
C 0 8 F 126/12		C 0 8 F 126/12	4 J 0 0 2
C 0 8 G 61/02		C 0 8 G 61/02	4 J 0 3 2
61/12		61/12	4 J 1 0 0
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2002-10068(P2002-10068)

(22)出願日 平成14年1月18日(2002.1.18)

(71)出願人 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(72)発明者 小松崎 明広

埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地1 ホン

ダエンジニアリング株式会社内

(72)発明者 柘植 穂高

埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地1 ホン

ダエンジニアリング株式会社内

(74)代理人 100060025

弁理士 北村 欣一 (外2名)

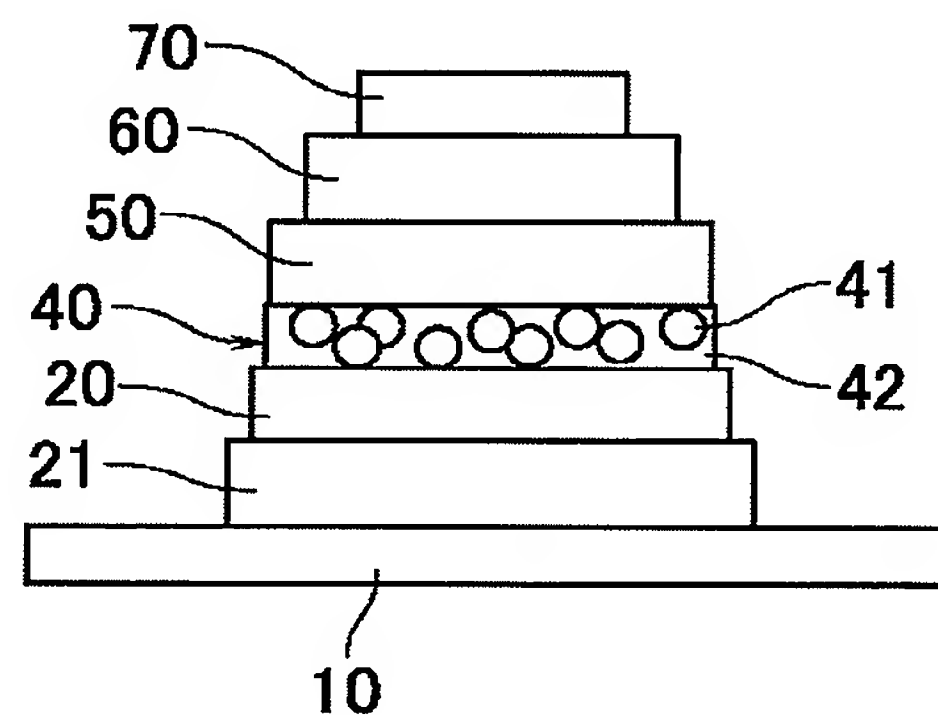
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【課題】隣接する発光層や正孔輸送層に対して正孔注入障壁を軽減し、確実に正孔注入を行うことが可能な正孔注入層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】陽極層10及び陰極層70の両電極層と、これら電極層間に形成される発光層40と正孔注入層21とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、正孔注入層21を構成する正孔注入性物質として、5.5eV以上のイオン化ポテンシャルを有する正孔輸送性高分子に、この正孔輸送性高分子の0.1~70重量%の電子受容性化合物を添加したものを用いる。



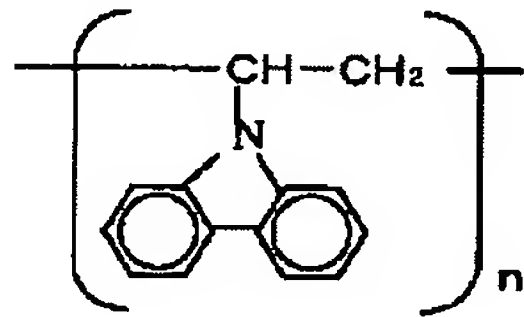
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】陽極層及び陰極層の両電極層と該両電極層間に形成される発光層と正孔注入層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔注入層を構成する正孔注入性物質が、5.5 eV以上のイオン化ポテンシャルを有する正孔輸送性高分子に、該正孔輸送性高分子の0.1～70重量%の電子受容性化合物を添加して成ることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】前記正孔輸送性高分子がカルバゾリル基を有することを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】前記カルバゾリル基を有する正孔輸送性高分子が、

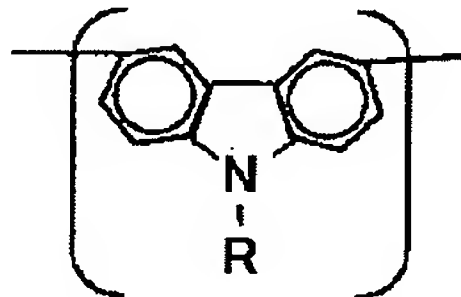
【化 1】



【化 1】で表される重合体から成ることを特徴とする請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】前記カルバゾリル基を有する正孔輸送性高分子が、

【化 2】



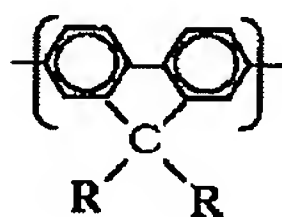
(一般式【化 5】中、Rは水素、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、エーテル基または複素環基のいずれかを示す。)

一般式【化 2】で表される繰り返し単位を有するポリカルバゾール化合物から成ることを特徴とする請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】前記正孔輸送性高分子がフルオレニル基を有することを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】前記フルオレニル基を有する正孔輸送性高分子が、

【化 3】



(一般式【化 3】中、Rは水素、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、エーテル基または複素環基のいずれかを

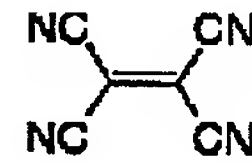
を示す。)

一般式【化 3】で表される繰り返し単位を有するポリフルオレン化合物から成ることを特徴とする請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

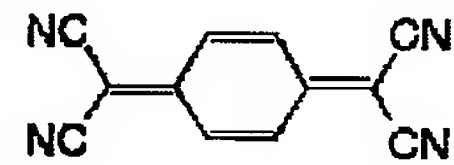
【請求項 7】前記電子受容性化合物が、ハロゲン単体、ルイス酸、プロトン酸または遷移金属ハライドのいずれかから成ることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】前記電子受容性化合物が、

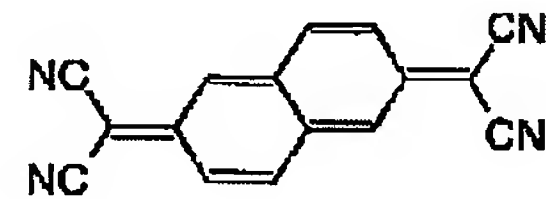
【化 4】



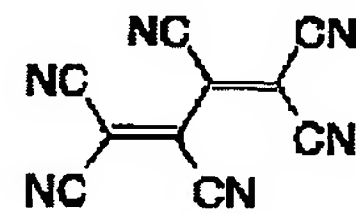
【化 5】



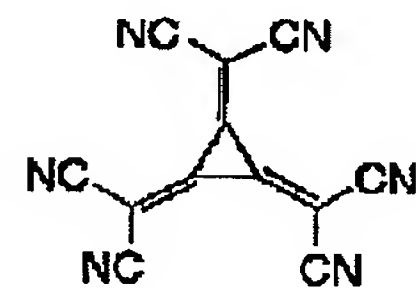
【化 6】



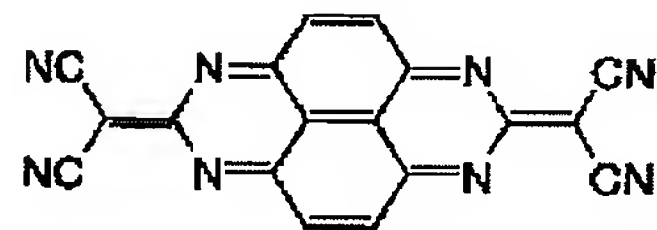
【化 7】



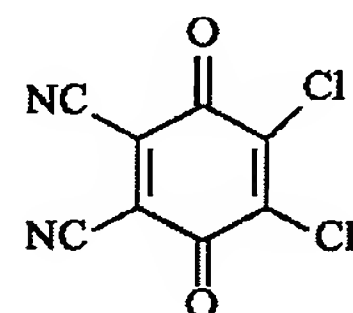
【化 8】



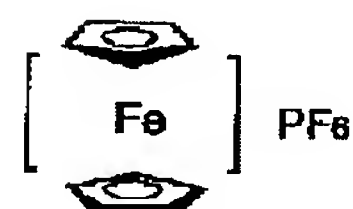
【化 9】



【化 10】



【化 11】



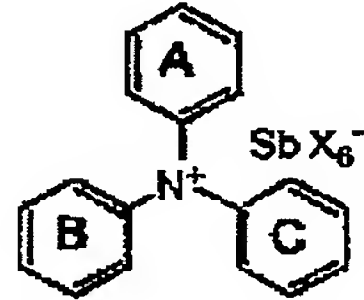


## 【化12】



構造式【化4】乃至【化11】または化学式【化12】のいずれかで示される化合物から成ることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】前記電子受容性化合物が、  
【化13】



(一般式【化13】中、Xはハロゲン原子を、環A、環B及び環Cは、それぞれ独立に脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、エーテル基または複素環基のいずれかから成る置換基を有してもよいベンゼン環を示す。) 一般式【化13】に示される分子構造を有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高輝度での発光が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

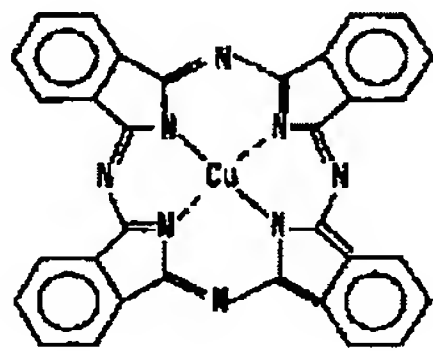
## 【0002】

【従来の技術】有機エレクトロルミネッセンス素子の駆動時の安定性を確保し、駆動寿命を向上させるため、陽極層と正孔輸送層または発光層との間に正孔注入層を設けるものが知られている。正孔注入層の材料は、陽極層と発光層との電気的接合を向上させて有機エレクトロルミネッセンス素子の駆動電圧を低下させる機能を有することが求められている。

【0003】このような材料として、従来、

## 【0004】

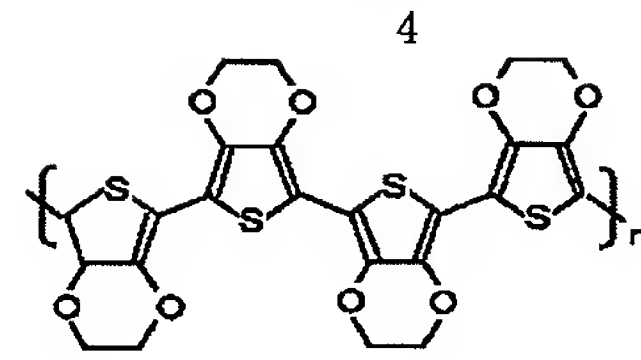
## 【化14】



【0005】【化14】に示すカッパーフタロシアニン(以下CuPcとも言う。)などの正孔注入性低分子や、

## 【0006】

## 【化15】



【0007】【化15】に示すポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン(以下PEDTともいう。)などの正孔注入性高分子が用いられている。また、上記の電気的接合をさらに向上させるため、特開2000-36390号公報及び特開2000-150169号公報により、芳香族アミン含有高分子に電子受容性化合物を添加したものを正孔注入層の材料として用いることが知られている。この芳香族アミン含有高分子を母体として形成される正孔注入層は、芳香族アミン含有高分子のイオン化ポテンシャルが低いことから陽極層からの正孔注入が容易であるとともに、高い正孔移動度を備えることができる。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、さらなる駆動電圧の低下により素子の発光効率を向上させるため、発光層や正孔輸送層に導電性高分子を用いることが検討されている。このような導電性高分子として、【化3】を繰り返し単位として有するポリフルオレン化合物を挙げることができる。このものは、青色発光体として優れた発光特性を有する。

【0009】ところが、この【化3】を繰り返し単位として有するポリフルオレン化合物を発光層や正孔輸送層に用い、上記した従来の正孔注入層をこれらに隣接させて形成した場合、発光層や正孔輸送層と、正孔注入層との間の正孔注入障壁が大きく、陽極層から発光層への正孔の注入が抑制されてしまう。これは、上記した正孔注入層の材料のイオン化ポテンシャルが5.5eV以下

(カッパーフタロシアニン: 5.4eV、PEDT: 5.1eV、特開2000-36390号公報の【表1】中に番号I-1で示す芳香族ジアミン含有ポリエーテル: 5.23eVなど)であるのに対し、ポリフルオレン化合物が相対的に高いイオン化ポテンシャル(5.8eV)を有し、このような材料間のイオン化ポテンシャルの差違により正孔注入障壁が生じるためである。

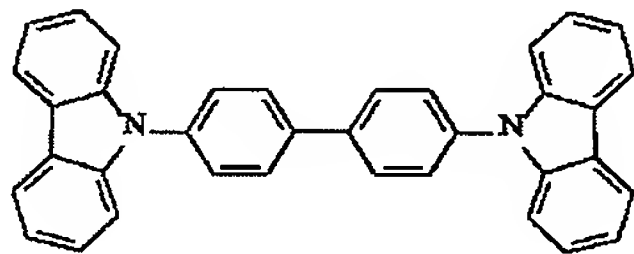
【0010】一方、上記従来の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光方法として、励起三重項状態からの発光、即ち、燐光を用いると、発光の量子効率を向上させることができる。励起一重項状態による発光、即ち、蛍光のみを利用して発光させる場合の内部量子効率の理論的限界が25%であるのに対し、燐光による発光は、三重項状態の励起エネルギーが発光に寄与するため内部量子効率の理論的限界を100%と考えてよい。したがって、駆動電圧に対する発光輝度で定義される発光効率の向上が期待でき、このような燐光発光による有機エレクト

トロールミネッセンス素子が検討されている。

【0011】このとき、燐光発光のための発光層ホスト剤として一般的な、

【0012】

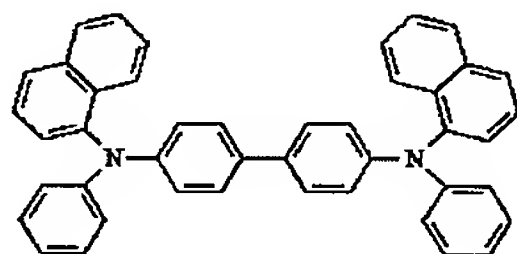
【化16】



【0013】【化16】に示すカルバゾールビフェニル（以下、CBPとも言う。）と、燐光発光時の正孔輸送層を構成する正孔輸送性物質として一般的な、

【0014】

【化17】



【0015】【化17】に示すN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（1-ナフチル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（以下NPDとも言う。）とをそれぞれ用いて発光層と正孔輸送層とを構成する場合、CBPとNPDとのイオン化ポテンシャルの差違（CBP：6.1 eV、NPD：5.4 eV）に起因して発光層と正孔輸送層との間に正孔注入障壁が生じ、陽極層から発光層への正孔の注入の障害となる。

【0016】そこで、正孔輸送層を構成する正孔輸送性物質として、【化3】を繰り返し単位として有するポリフルオレン化合物のように高いイオン化ポテンシャルを有する正孔輸送性高分子をNPDに代替して用いることが考えられる。

【0017】ところが、このときに上記した従来の正孔注入層をこのような正孔輸送層に隣接させて形成した場合、駆動電圧の軽減のためにポリフルオレン化合物を正孔輸送層に用いた場合と同様に、正孔輸送層と正孔注入層との間の正孔注入障壁が大きく、陽極層から発光層への正孔の注入が抑制されてしまう。

【0018】即ち、発光層や正孔輸送層に導電性高分子を用いるとき、または燐光による発光を行うときのいずれの場合も、従来の正孔注入層の材料では所期の正孔注入を行うことが困難である。

【0019】本発明は、上記問題点に鑑み、隣接する発光層や正孔輸送層に対して正孔注入障壁を軽減し、確実に正孔注入を行うことが可能な正孔注入層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを課題としている。

【0020】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するた

(4)

特開2003-217862

め、本発明は、陽極層及び陰極層の両電極層とこの両電極層間に形成される発光層と正孔注入層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔注入層を構成する正孔注入性物質として、5.5 eV以上のイオン化ポテンシャルを有する正孔輸送性高分子に、この正孔輸送性高分子の0.1～70重量%の電子受容性化合物を添加させたものを用いる。

【0021】このものでは、正孔輸送性高分子と電子受容性化合物との間に電荷移動が生じて正孔が生成し、正孔輸送性高分子と電子受容性化合物とから成る正孔注入性物質の電気伝導度が向上する。そして、このような正孔注入性物質で構成される正孔注入層は、5.5 eV以上の比較的高いイオン化ポテンシャルを有するため、隣接する発光層や正孔輸送層に導電性高分子を用いる場合、または発光層における発光を燐光によるものとする場合に、高いイオン化ポテンシャルを有する発光層や正孔輸送層と同水準に揃えることができる。このため、正孔注入層とこれに隣接する発光層や正孔輸送層との間の正孔注入障壁を軽減でき、互いに隣接する両層間で確実な正孔注入を行うことができる。なお、上記の正孔輸送性高分子のイオン化ポテンシャルの上限は6.5 eV程度である。

【0022】ところで、上記の正孔輸送性高分子として、カルバゾリル基を有する導電性高分子を用いるのが望ましく、例えば、【化1】で表されるポリ（N-ビニルカルバゾール）や【化2】で表される繰り返し単位を有するポリカルバゾール化合物などを好適例として挙げるることができる。

【0023】また、上記の正孔輸送性高分子として、フルオレニル基を有する導電性高分子を用いるのが望ましく、例えば、【化3】で表される繰り返し単位を有するポリフルオレン化合物などを好適例として挙げるができる。

【0024】ところで、上記の電子受容性化合物として、臭素、塩素、ヨウ素などのハロゲン単体や、三フッ化ホウ素、五フッ化リン、五フッ化アンチモン、五フッ化ヒ素などのルイス酸や、硝酸、硫酸、過塩素酸、塩酸、フッ酸、フルオロ硫酸、三フッ化メタンスルホン酸などのプロトン酸や、または三塩化鉄、五塩化モリブデン、五塩化タングステン、四塩化スズ、五フッ化モリブデン、五フッ化ルテニウム、五臭化タンタル、四ヨウ化スズなどの遷移金属ハライドを用いることが可能である。これらの化合物は酸化力が強いいため優れた電子受容性を有する。

【0025】また、上記の電子受容性化合物として、【化4】で示されるテトラシアノエチレン（以下TCNEとも言う。）、【化5】で示される7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン（以下TCNQとも言う。）、【化6】で示されるテトラシアノナフトキノジメタン（以下TNAPとも言う。）、【化7】で示され

るヘキサシアノブタジエン（以下HCBDとも言う。）、[化8]で示されるヘキサシアノトリメチルシクロプロパン（以下TCTMCPとも言う。）、[化9]で示されるTCQQ、[化10]で示される2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン（以下DDQとも言う。）、[化11]で示される[FeCp<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>、[化12]で示されるテトラフルオロホウ酸銀などの化合物を用いることも可能である。

【0026】さらにまた、上記の電子受容性化合物として、一般式[化13]に示される分子構造を有する化合物を用いることも可能である。

【0027】

【発明の実施の形態】図1は、発光効率の向上を目的として多層に積層された素子構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の基本構造を示す。有機エレクトロルミネッセンス素子の素子構造は、図外の基板上に形成された陽極層10に、正孔輸送層20、電子ブロック層30、発光層40、正孔ブロック層50及び電子輸送層60の各薄膜層が、陽極層10と陰極層70との両電極層間で順次積層されて成る多層積層構造であり、発光層40は、発光層ドーパ剤41と発光層ホスト剤42とを有して構成されている。

【0028】図1で示される素子構造において、陽極層10は、例えばガラス基板のような透明絶縁性支持体に形成された透明な導電性物質が用いられ、その材料としては、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム（ITO）などの導電性酸化物、あるいは、金、銀、クロムなどの金属、よう化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性ポリマーなどを用いることができる。

【0029】また、陰極層70が透明な材料で形成されている場合には、陽極層10は不透明な材料で形成されても良い。

【0030】また、図1で示される素子構造において、陰極層70には、ニオブ、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、硼素、アルミニウム、銅、銀、金などの単体または合金が使用できる。さらに、これらを積層して使用することもできる。また、テトラヒドロアルミン酸塩により湿式で形成することもできる。この場合、陰極層70に用いられるテトラヒドロアルミン酸塩としては、特に、水素化アルミニウムリチウム、水素化アルミニウムカリウム、水素化アルミニウムマグネシウム、水素化アルミニウムカルシウムを挙げることができる。この中で、水素化アルミニウムリチウムが、特に電子輸送層への電子注入性に優れている。

【0031】また、正孔輸送層20は、陽極層10から注入される正孔を輸送するための層であり、正孔輸送性有機物を含む有機層である。正孔輸送層性有機物の例として、[化1]に示すPVK、[化3]に示す繰返し

(5)

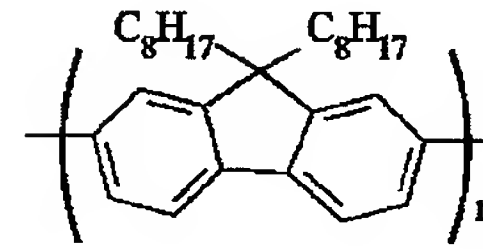
特開2003-217862

8

単位を有するポリフルオレン化合物、例えば、

【0032】

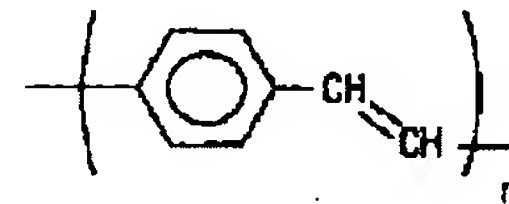
【化18】



【0033】[化18]で示されるジノルマルオクチルポリフルオレン、

【0034】

【化19】

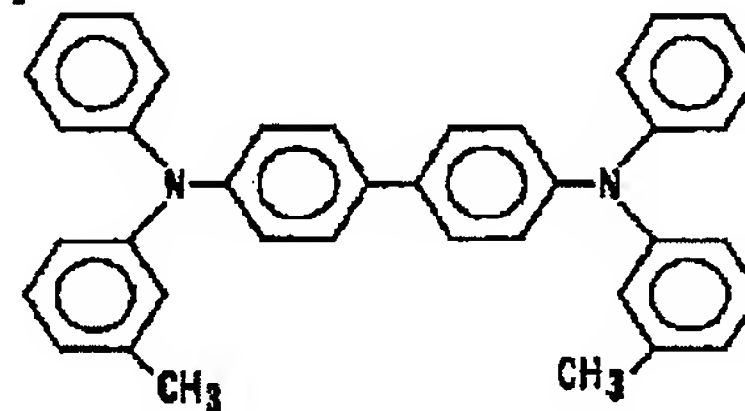


【0035】[化19]に示すポリ（パラフェニレンビニレン）などの高分子からなることが好ましい。

【0036】あるいは、[化14]に示すカップラフトロシアニン、[化16]に示すCBP、[化17]に示すNPD、

【0037】

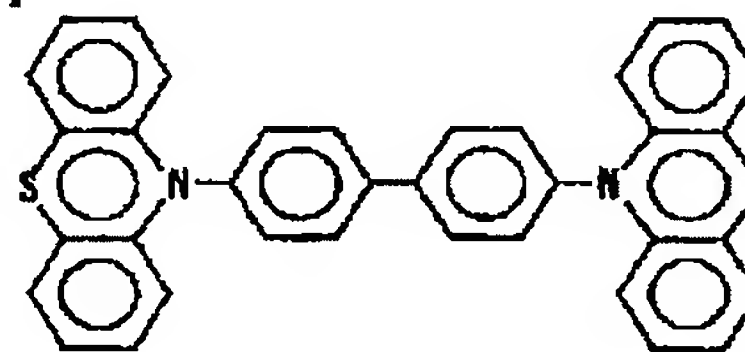
【化20】



【0038】[化20]に示すN, N'-ジフェニルーN, N'-ビス（3-メチルフェニル）-1, 1'-ビフェニルー4, 4'-ジアミン（以下TPDともいう。）、

【0039】

【化21】



【0040】[化21]に示す4, 4'-ビス（10-フェノチアジニル）ビフェニルなどの低分子を用いることもできる。

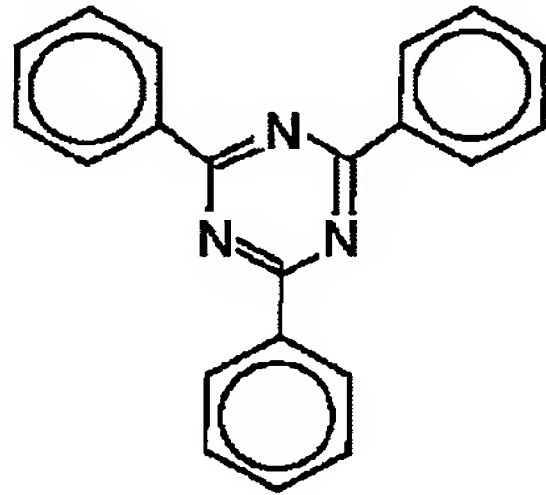
【0041】また、電子ブロック層30は、陰極層70から発光層40へ注入された電子がそのまま陽極層10へ通過してしまうことを防ぐため電子をブロックするための層であり、電子ブロック性物質で構成される。電子ブロック性物質としては、例えば、[化1]に示すPVK、[化16]に示すCBP、[化17]に示すNP

50

D、[化19]に示すポリ（パラフェニレンビニレン）、[化20]に示すTPD、[化21]に示す4,4'-ビス（10-フェノチアジニル）ビフェニルや、

【0042】

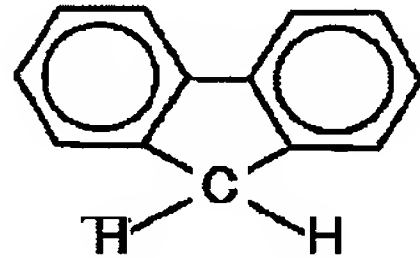
【化22】



【0043】[化22]に示す2,4,6-トリフェニル-1,3,5-トリアゾール、

【0044】

【化23】



【0045】[化23]に示すフローレンなどを挙げることができる。

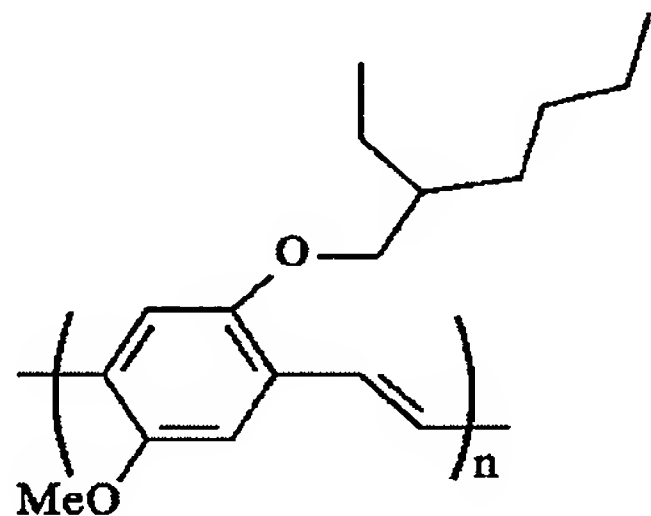
【0046】また、発光層40はドーブ剤41とホスト剤42とを有し、これらドーブ剤41とホスト剤42とを均一に分散させるため、バインダ高分子を添加することも可能である。ホスト剤42は、陽極層10及び陰極層70からそれぞれ注入された正孔と電子とが発光層40において再結合する際に賦活されて励起子として作用する物質であり、[化1]に示すPVK、[化3]に示す繰り返し単位を有するポリフルオレン化合物（例えば

【化18】

【化16】に示すCBP、

【0047】

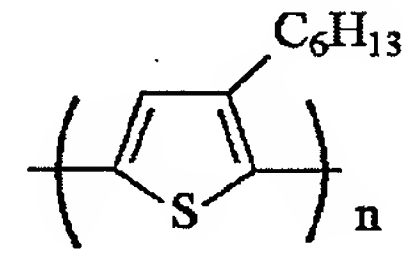
【化24】



【0048】[化24]に示すポリ（2-メトキシ-5-（2-エチルヘキシルオキシ）-1,4-フェニレンビニレン）（以下MEH-PPVとも言う。）

【0049】

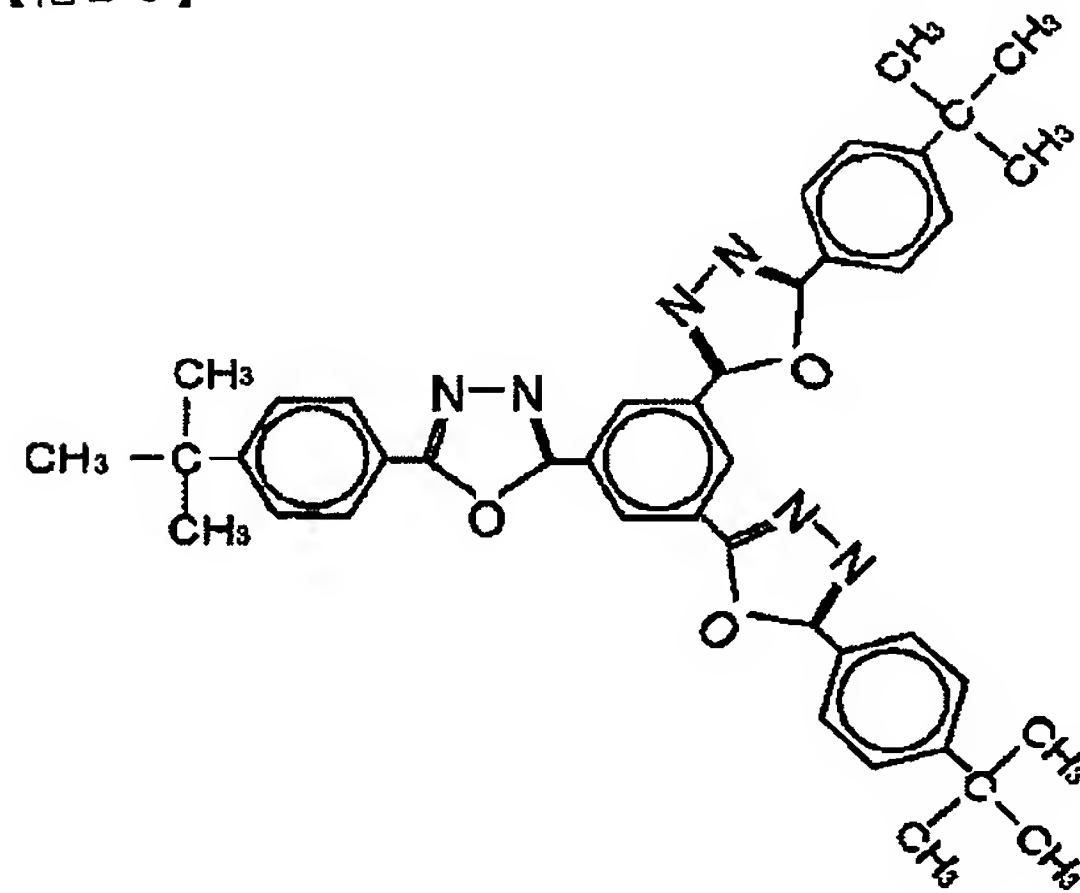
【化25】



【0050】[化25]に示すポリ（3-ヘキシルチオフェン）、

【0051】

【化26】

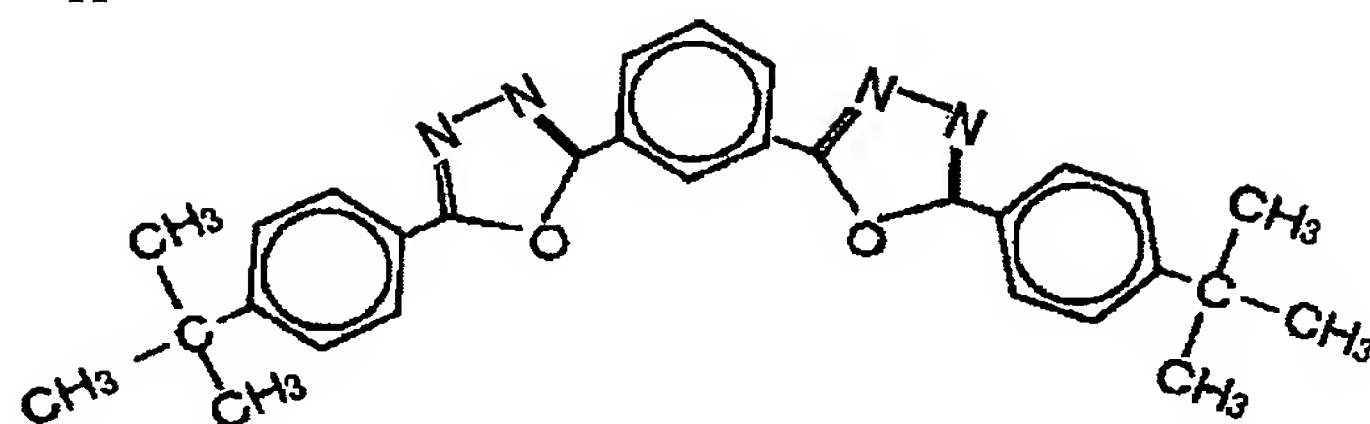


【0052】[化26]に示す1,3,5-トリ（5-（4-tert-ブチルフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール）フェニル（以下OXD-1ともいう。）

【0053】

【化27】

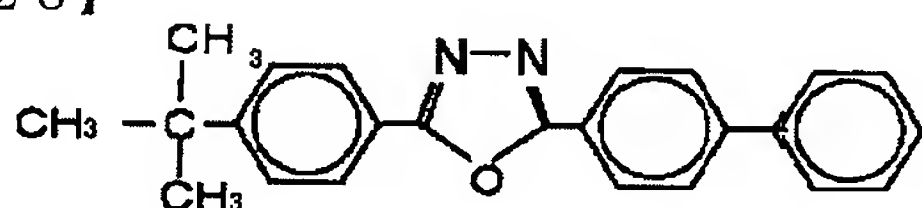




【0054】 [化27] に示される1, 3-ジ (5-(4-tert-ブチルフェニル) -1, 3, 4-オキサジアゾール) フェニル (以下OXD-7ともいう。)、

【0055】

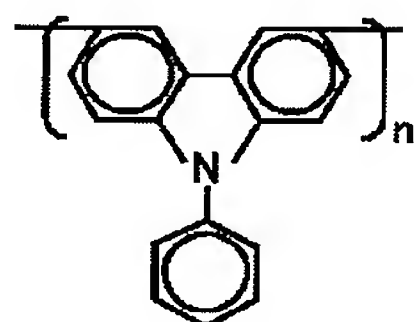
【化28】



【0056】 [化28] に示す2-(4-ビフェニル) -5-(4-tert-ブチルフェニル) -1, 3, 4-オキサジアゾール、 (以下PBDともいう。)、

【0057】

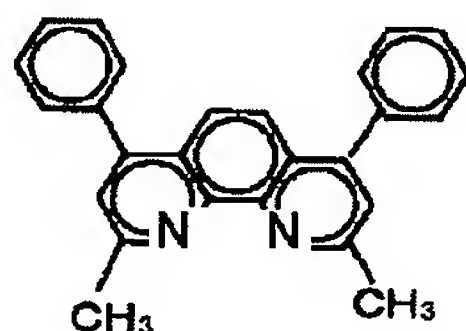
【化29】



【0058】 [化29] で示されるN-フェニルポリカルバゾール、

【0059】

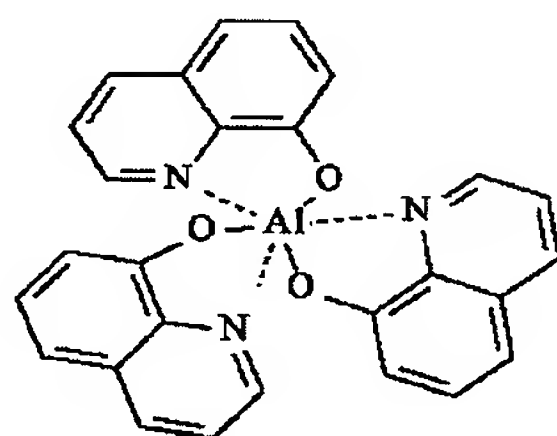
【化30】



【0060】 [化30] に示すバソキュプロイン (以下BCPともいう。)、

【0061】

【化31】



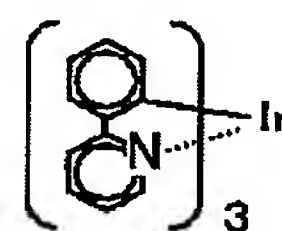
【0062】 [化31] に示すトリス (8-ヒドロキシキノリナート) アルミニウム (以下Alq3ともいう。)

10

【0063】 一方、発光層40のドーパ剤41は、励起子たるホスト剤42の励起エネルギーにより燐光を放射する物質であり、

【0064】

【化32】

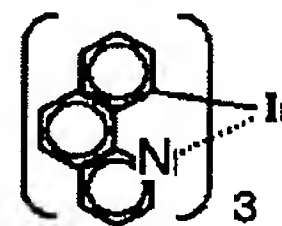


【0065】 [化32] に示すトリ (2-フェニルピリジン) イリジウム錯体 (以下Ir(ppy)3ともいう。)、

20

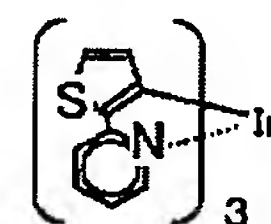
【0066】

【化33】



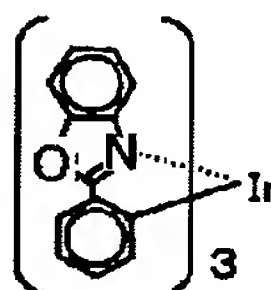
【0067】

【化34】



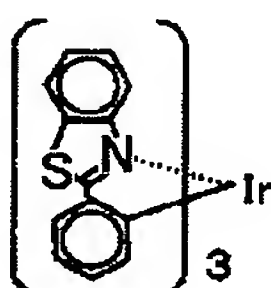
【0068】

【化35】



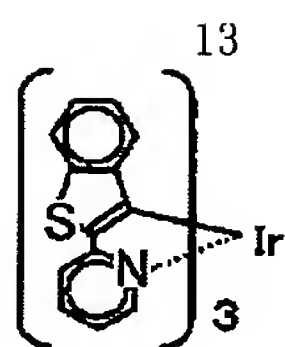
【0069】

【化36】



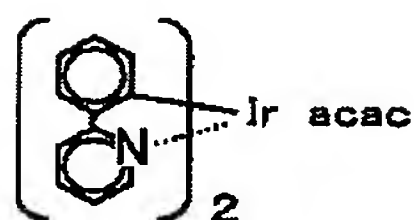
【0070】

【化37】



【0071】

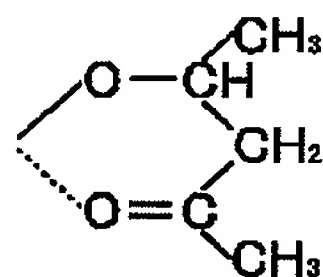
【化38】



【0072】 (化学式【化38】中、acacは、

【0073】

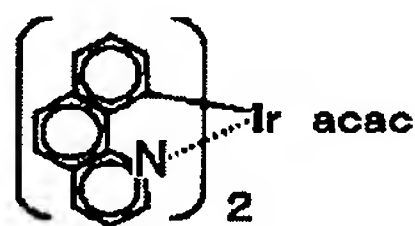
【化39】



【0074】【化39】で示される官能基を示す。下記  
【化40】乃至【化44】に示す化学式において同じ。）

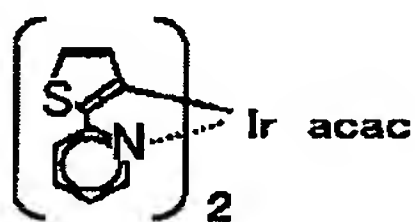
【0075】

【化40】



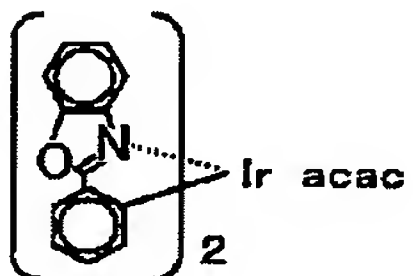
【0076】

【化41】



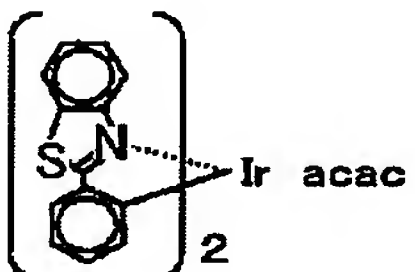
【0077】

【化42】



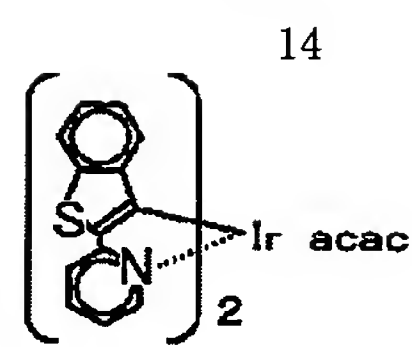
【0078】

【化43】



【0079】

【化44】

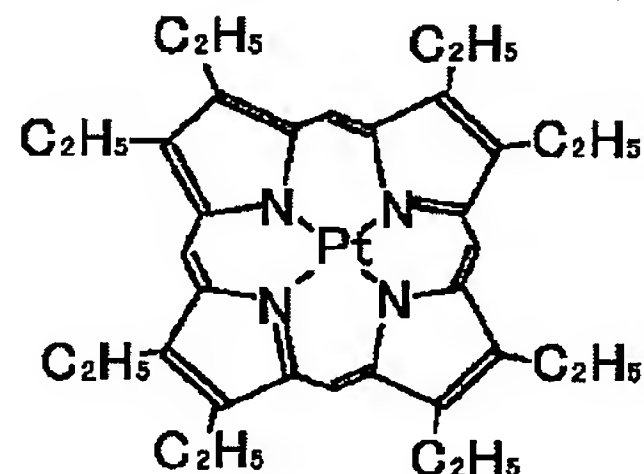


【0080】【化33】乃至【化38】、【化40】乃至【化  
44】で示されるイリジウム錯体化合物、

【0081】

【化45】

10

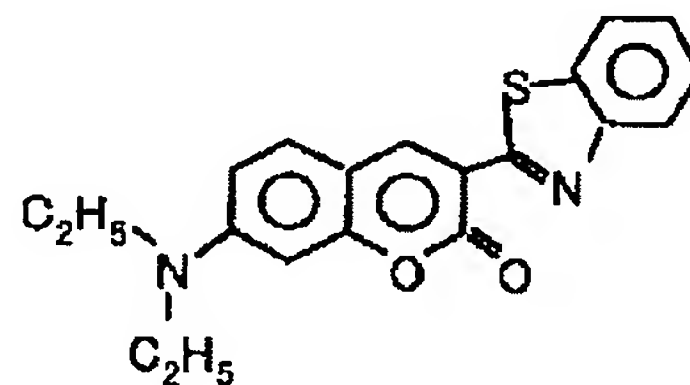


【0082】【化45】に示す2, 3, 7, 8, 12,  
13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-白  
金(II)ポルフィン(以下PtOEPとも言う。)、

20

【0083】

【化46】

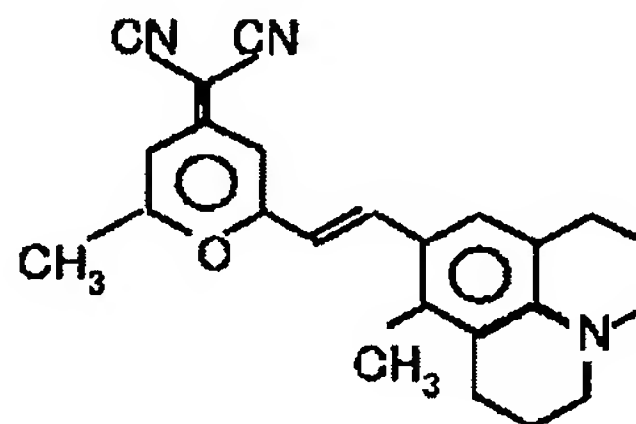


【0084】【化46】に示す3-(2'-ベンゾチアゾ  
リル)-7-ジエチルアミノクマリン(以下、クマリン6  
とも言う。)

30

【0085】

【化47】



40

【0086】【化47】に示す(2-メチル-6-(2-  
(2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1H, 5H-ベンゾ  
(ij)クイノリジン-9-イル)エチニル)-4H-ピラ  
ン-4-イル)プロパン-ジニトリル(以下DCM2  
とも言う。)などを挙げることができる。

【0087】また、発光層40に添加可能なバインダ高  
分子の例として、ポリスチレン、ポリビニルピフェニ  
ル、ポリビニルフェナントレン、ポリビニルアントラセ  
ン、ポリビニルペリレン、ポリ(エチレン-co-ビニ  
ルアセテート)、ポリブタジエンのcisとtran  
s、ポリ(2-ビニルナフタレン)、ポリビニルピロリ

50

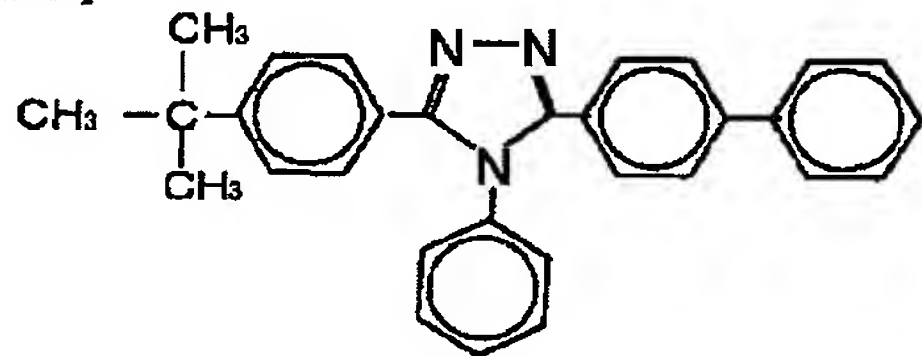


ドン、ポリスチレン、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（ビニルアセテート）、ポリ（2-ビニルピリジン-c o -スチレン）、ポリアセナフチレン、ポリ（アクリロニトリル-c o -ブタジエン）、ポリ（ベンジルメタクリレート）、ポリ（ビニルトルエン）、ポリ（スチレン-c o -アクリロニトリル）、ポリ（4-ビニルビフェニル）、ポリエチレングリコールなどが挙げられる。

【0088】また、正孔ブロック層50は、陽極層10から発光層40へ注入された正孔がそのまま陰極層70へ通過してしまうことを防ぐため正孔をブロックするための層であり、正孔ブロック性物質で構成される。正孔ブロック性物質としては、例えば、[化26]に示すOXD-1、[化28]に示すPBD、[化30]に示すBCP、[化31]に示すA1q3、

【0089】

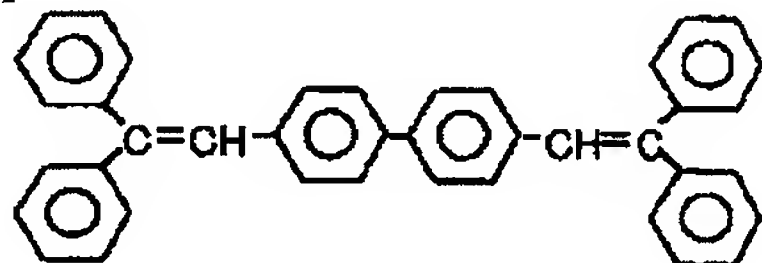
【化48】



【0090】[化48]に示す3-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-1,2,4-トリアゾール（以下、TAZともいう。）、

【0091】

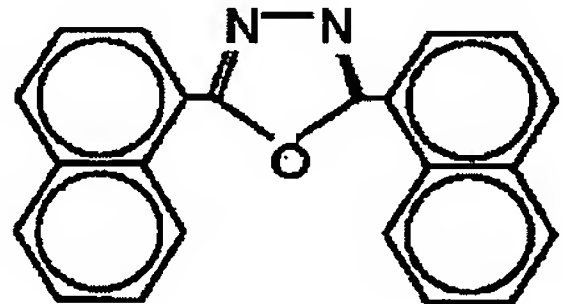
【化49】



【0092】[化49]に示す4,4'-ビス(1,1-ジフェニルエテニル)ビフェニル（以下にDPVBiともいう。）、

【0093】

【化50】



【0094】[化50]に示す2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール（以下にBNDともいう。）、

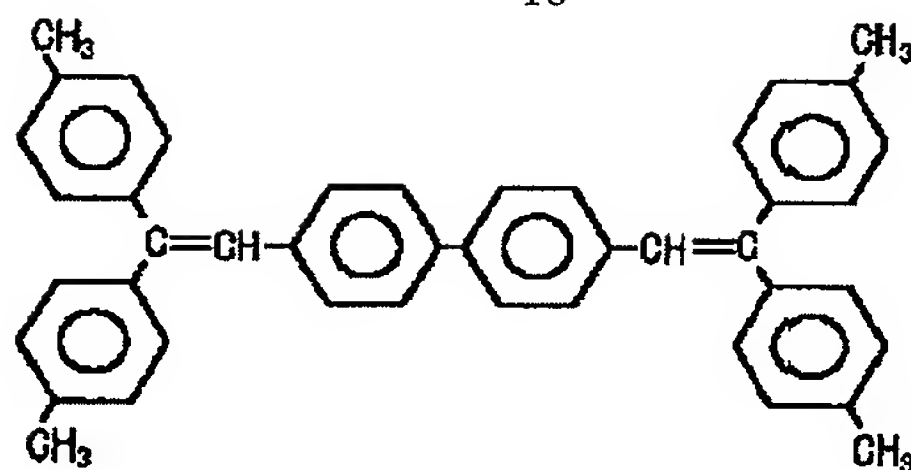
【0095】

【化51】

(9)

特開2003-217862

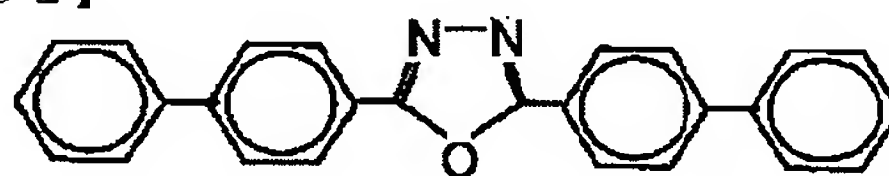
16



【0096】[化51]に示される4,4'-ビス(1,1-ビス(4-メチルフェニル)エテニル)ビフェニル（以下DTVBiともいう。）、

【0097】

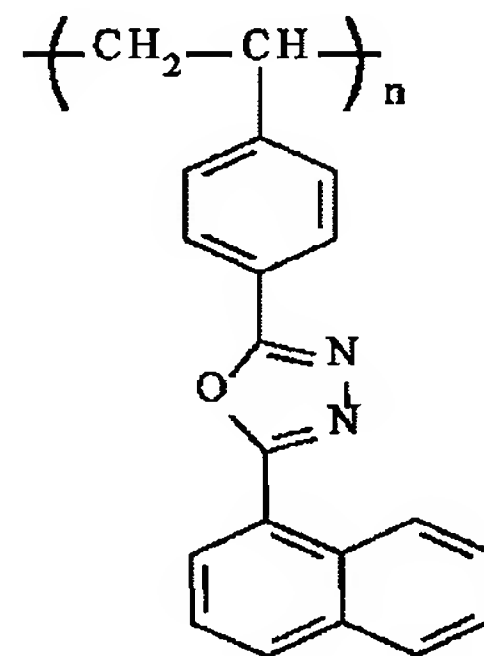
【化52】



【0098】[化52]に示される2,5-ビス(4-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール（以下BBDともいう。）、

【0099】

【化53】



【0100】[化53]に示すようなポリビニルオキサジアゾール系高分子化合物（以下PV-OXDともいう。）などを挙げることができる。

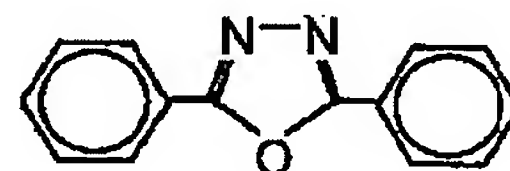
【0101】また、電子輸送層60は、陰極層70から注入される電子を輸送するための層であり、電子輸送剤を含む。電子輸送剤は、電子輸送性高分子で構成され、さらに電子輸送性低分子を含む構成が可能である。

【0102】ここで、電子輸送性低分子の例として、

【化27】に示されるOXD-7、[化28]に示すPBD、[化30]に示すBCP、[化31]に示すA1q3、[化48]に示すTAZ、[化49]に示すDPVBi、[化50]に示すBND、[化51]に示すDTVBi、[化52]に示すBBD、

【0103】

【化54】



【0104】[化54]で示される2,5-ジフェニル-

1, 3, 4-オキサジアゾール（以下PPDとも言う。）などがある。

【0105】また、電子輸送性高分子の例として、【化53】に示すPV-OXDなどが挙げられる。

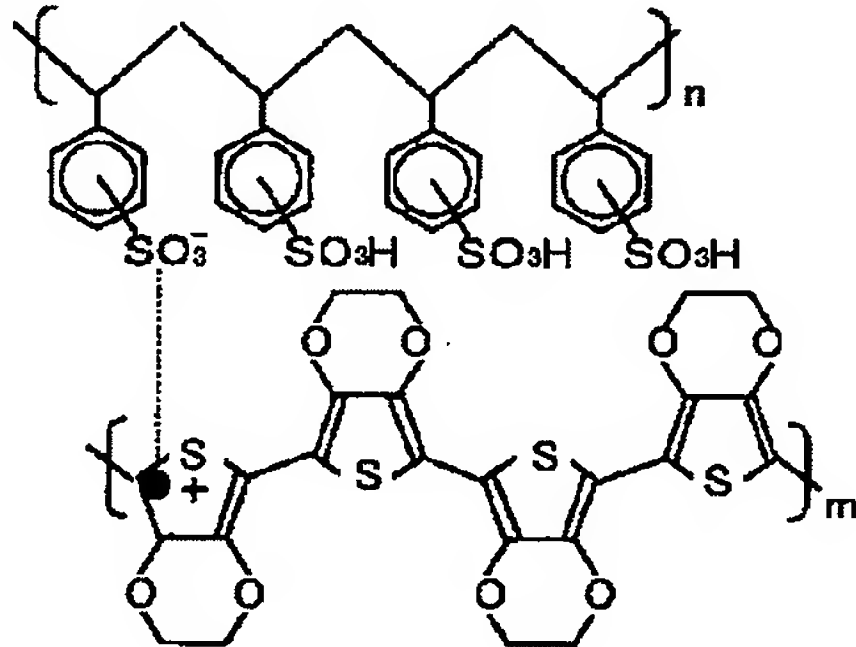
【0106】発光効率のさらなる向上や構造の簡素化のため、図1に示す有機エレクトロルミネッセンス素子の基本構造に変更を加えたものとして、図2乃至図4に示す素子構造が可能である。

【0107】図2で示される有機エレクトロルミネッセンス素子の素子構造は、本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子の第1の実施形態を示す。図1で示す素子構造において、電子ブロック層30を省略し、図2において、陽極層10と正孔輸送層20との間に正孔注入層21を形成したものである。

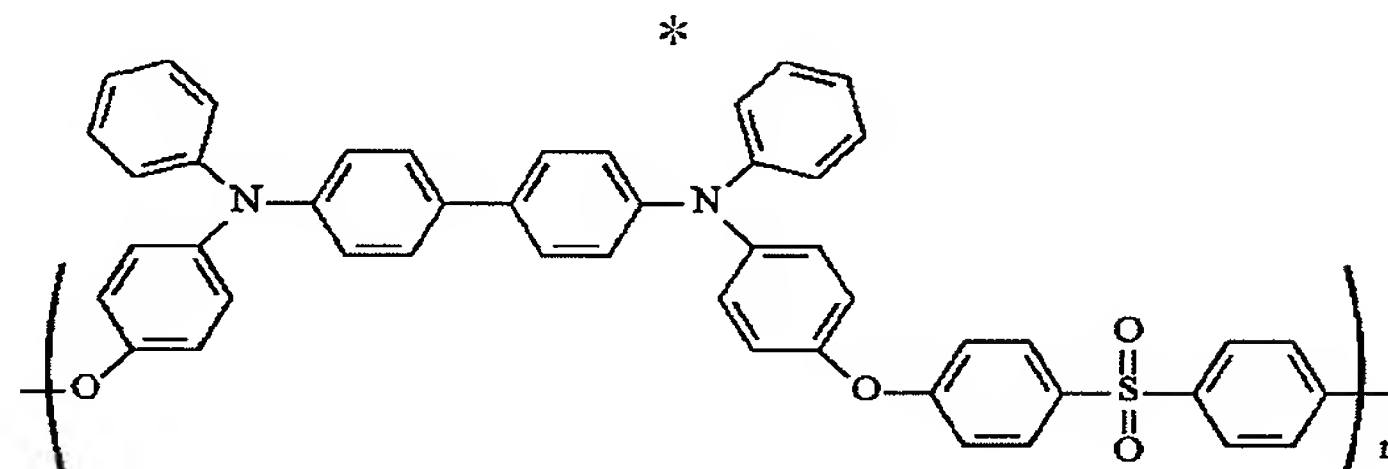
【0108】正孔注入層21は、陽極層と発光層との電氣的接合を向上させるための層であり、正孔注入層21を構成する正孔注入性物質としては、例えば、【化14】に示す銅フタロシアニンなどの金属フタロシアニン、【化15】に示すPEDT、【化25】に示すポリ（3-ヘキシルチオフェン）や

【0109】

【化55】



30



\*

【0114】【化56】に示すTPDポリマー化合物（以下poly-TPDとも言う。）などの正孔輸送性高分子が挙げられる。

【0115】また、このように正孔注入層に用いる電子受容性化合物として、【化4】に示すTCNE、【化5】に示すTCNQ、【化6】に示すTNAP、【化7】に示すHCBP、【化8】に示すTCTMCP、【化9】に示すTCQQ、【化10】に示すDDQ、【化11】に示す[FeCp<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>、【化12】に示すテトラフルオロホウ酸銀、

\* 【0110】【化55】で示される、ポリ（3, 4）エチレンジオキシチオフェン／ポリスチレンサルフォネート（以下PEDT/PSSともいう。）などが挙げられる。

【0111】ところで、正孔輸送性物質に電子受容性化合物をドーピングしたものを正孔注入層の材料として用いると、正孔輸送性物質と電子受容性化合物との間の電子授受反応により、電荷移動が生じて正孔が生成し、正孔注入層の電気伝導度が向上する。このことにより、陽極層と発光層との間の電氣的接合をさらに向上させることができる。

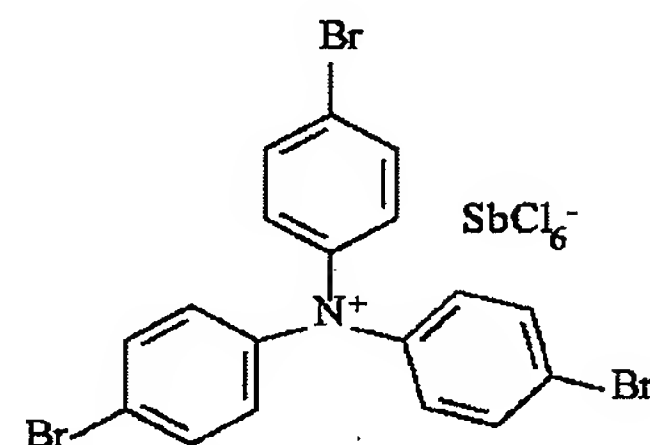
【0112】このように正孔注入層に用いる正孔輸送性物質として、例えば、【化1】に示すPVK、【化18】に示すジノルマルオクチルポリフルオレン、【化24】に示すMEH-PPV、【化29】で示されるN-フェニルポリカルバゾール、

【0113】

【化56】

【0116】

【化57】



50

【0117】【化57】に示すトリス（4-ブロモフェニ

ル) アミニウムヘキサクロロアンチモネート (以下TBPAHとも言う。)、臭素、塩素、ヨウ素などのハロゲン単体、三フッ化ホウ素、五フッ化リン、五フッ化アンチモン、五フッ化ヒ素などのルイス酸、硝酸、硫酸、過塩素酸、塩酸、フッ酸、フルオロ硫酸、三フッ化メタンスルホン酸などのプロトン酸、または三塩化鉄、五塩化モリブデン、五塩化タングステン、四塩化スズ、五フッ化モリブデン、五フッ化ルテニウム、五臭化タンタル、四ヨウ化スズなどの遷移金属ハライドを挙げることができる。

【0118】図3で示される有機エレクトロルミネッセンス素子の素子構造は、図1の正孔輸送層20と電子ブロック層30と正孔ブロック層50と電子輸送層60とを省略し、図3において、陽極層10と発光層40との間に正孔注入層21を形成したものである。

【0119】図4で示される有機エレクトロルミネッセンス素子の素子構造は、図1で示す素子構造において、正孔輸送層20と電子ブロック層30とを省略し、図4において、陽極層10と発光層40との間に正孔注入層21を形成したものである。

【0120】次に、本発明の第2の実施形態たる図3に示す素子構造を用いて、有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法を説明する。

【0121】まず、基板 (図示せず) となる透明絶縁性支持体、例えばガラス基板上に陽極層10を蒸着法またはスパッタ法にて形成する。

【0122】次に、正孔輸送性高分子または正孔輸送性低分子に電子受容性化合物をドープしたものを溶媒に溶解または分散した第1の溶液を作成する。ここで、第1の溶液に、さらにバインダ高分子を溶解または分散することも可能である。そして、第1の溶液を用いた湿式法によって、陽極層10上に、正孔注入層21を形成する。このとき、第1の溶液を加熱処理すると電子の授受反応が促進される。

【0123】そして、その後に、陽極層10上の正孔注入性物質に対して、100℃で20時間程度加熱するなどして不溶化処理を行う。

【0124】さらに、発光層40のドープ剤41とホスト剤42とを溶媒に溶解または分散した第2の溶液を作成する。ここで、第2の溶液に、さらにバインダ高分子を溶解または分散することも可能である。そして、その第2の溶液を用いた湿式法によって、上記正孔注入層21上に発光層40を形成する。

【0125】また、第2の溶液に用いた溶媒の溶解度パラメータは、発光層40の成膜温度において、正孔注入層21に含まれる物質 (正孔輸送性高分子または正孔輸送性低分子と電子受容性化合物など) に対して可溶範囲外を示す値を有し、また、正孔注入性物質に対して不溶化処理を行っていることと相俟って、このような溶媒を用いた、湿式法による発光層40の形成において、下層

の正孔注入層21に含まれる有機物を溶解することがない。

【0126】このとき上記の第1または第2の溶液に用いる溶媒は自然乾燥によって蒸発することにより、正孔注入層21と発光層40とが形成される。この場合、加熱、紫外線の照射による重合、硬化等の処理を行う必要がなく、従って製造工程が簡単であり生産効率を向上させることができる。

【0127】本発明で使用される湿式法には、たとえばキャスト法、ブレードコート法、浸漬塗工法、スピコート法、スプレイコート法、ロール塗工法、インクジェット塗工法などの通常の塗工法が含まれる。

【0128】最後に、発光層40上に、蒸着法などを用いて陰極層70を形成し、本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。

【0129】なお、溶解度パラメータSPは、モル蒸発熱 $\Delta H$ 、モル体積Vの液体の絶対温度Tにおいて、

$$SP = \{ (\Delta H - RT) / V \}^{1/2}$$

で定義される。ただし、上記式中、SPは溶解度パラメータ (単位:  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ) であり、 $\Delta H$ はモル蒸発熱 (単位:  $\text{cal}/\text{mol}$ ) であり、Rは気体定数 (単位:  $\text{cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ) であり、Tは絶対温度 (単位: K) であり、Vはモル体積 (単位:  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) である。

【0130】また、図2は、本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子の第1の実施形態であり、上記図3で示される素子構造の製造工程中、正孔注入層21を形成した後に、該正孔注入層21上に、正孔輸送層20と発光層40と正孔ブロック層50と電子輸送層60と陰極層70とを順次形成する製造工程を経て得られる。

【0131】そして、図4は、本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子の第3の実施形態であり、上記図3で示される素子構造の製造工程中、正孔注入層21を形成した後に、該正孔注入層21上に発光層40を形成し、その後、正孔ブロック層50と電子輸送層60と陰極層70を順次形成する製造工程を経て得られる。

【0132】

【実施例】 [実施例1] ダウンフロー式のプラズマ装置にて、1.25KW、酸素流量150cc/min、処理時間1分の条件で $\text{O}_2$ プラズマ処理を行ったITOガラス基板 (市販ITO、旭硝子社製:  $20\Omega/\square$ 、仕事関数5.9eV) 上に、ゲルパーエイションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算重量平均量 (以下分子量と言う。) として60,000の [化18] に示すジノルマルオクチルポリフルオレン (イオン化ポテンシャル: 5.8eV) 5mgと、 [化57] に示すTBPAHとして1.5mg (ジノルマルオクチルポリフルオレンに対して30Wt%) とを、テトラヒドロフラン1mlに溶解させて作成した溶液1を用いて、回転数1000rpmで1秒間スピコートを行い、1



00℃で20時間加熱し上層積層溶媒に不溶化させ、55nmの膜厚の正孔注入層を形成した。

【0133】 [化18] に示すジノルマルオクチルポリフルオレンとして2mgをキシレン溶液1mlに溶解して溶液2を作成し、正孔注入層上に溶液2を用いて、回転数1000rpmで1秒間スピコートを行い、20nmの膜厚の正孔輸送層を形成した。

【0134】 正孔輸送層上に、 $10^{-3}$  Paの圧力条件下、0.092nm/secの蒸着速度で [化16] に示すCBP (イオン化ポテンシャル: 6.0eV) を、またこれと同時に、0.008nm/secの蒸着速度で [化32] に示すIr (ppy)<sub>3</sub> を共蒸着し、18nmの膜厚の発光層を形成した。

【0135】 発光層上に、 $10^{-3}$  Paの圧力条件下、0.1nm/secの蒸着速度で [化30] に示すBCPを蒸着し、20nmの膜厚の正孔ブロック層を形成した。

【0136】 さらに正孔ブロック層上に、0.1nm/secの蒸着速度で [化31] に示すAlq<sub>3</sub> を蒸着し、6nmの膜厚の電子輸送層を形成した。

【0137】 さらに、電子輸送層上に、0.01nm/secの蒸着速度でフッ化リチウムを0.5nmの膜厚に蒸着し、さらに、1nm/secの蒸着速度でアルミニウムを50nmの膜厚に蒸着して陰極を形成して、図2に示す素子を作製した。

【0138】 このとき駆動電圧4.3V、電流密度1mA/cm<sup>2</sup>で、輝度520cd/m<sup>2</sup>の発光を得た。

【0139】 [比較例1] [実施例1] のジノルマルオクチルポリフルオレンとTBPAHとの替りに、 [化14] に示すCuPc (イオン化ポテンシャル: 5.4eV) を用いて、 $10^{-3}$  Paの圧力条件下、0.1nm/secの蒸着速度で40nmの膜厚の正孔注入層を蒸着して形成した以外は、 [実施例1] と同様にして図2に示す素子を作製した。

【0140】 このとき、電流密度1mA/cm<sup>2</sup>、駆動電圧4.5Vで、輝度500cd/m<sup>2</sup>の発光を得た。

【0141】 [比較例2] [実施例1] のジノルマルオクチルポリフルオレンの替りに、 [化56] に示すpoly-TPD (イオン化ポテンシャル: 5.45eV) として3.5mgと、TBPAHとして1.05mgとをジクロロエタン溶液1mlに溶解させたものを回転数1000rpmで1秒スピコートを行い、100℃で20時間加熱して上層積層溶媒に不溶化させ、40nmの膜厚の正孔注入層を形成した以外は、 [実施例1] と同様にして図2に示す素子を作製した。

【0142】 このとき電流密度1mA/cm<sup>2</sup>、駆動電圧4.7Vで、輝度510cd/m<sup>2</sup>の発光を得た。

【0143】 [実施例1] と [比較例1] 及び [比較例2] とにより正孔注入層と正孔輸送層との間のイオン化ポテンシャル差が大きいと、電流密度1mA/cm<sup>2</sup>にお

いて駆動電圧が上昇する事が判る。

【0144】 [比較例3] [実施例1] の正孔輸送層の形成において、ジノルマルオクチルポリフルオレンの替りに、 [化17] に示すNPD (イオン化ポテンシャル: 5.4eV) を用い、 $10^{-3}$  Paの圧力条件下、0.1nm/secの蒸着速度で40nmの膜厚の正孔輸送層を蒸着して形成した以外は、 [実施例1] と同様に図2に示す素子を作製した。

【0145】 このとき電流密度1mA/cm<sup>2</sup>、駆動電圧4.7Vで、輝度500cd/m<sup>2</sup>の発光を得た。

【0146】 [実施例1] と [比較例3] とにより、正孔輸送層と発光層ホスト剤との間のイオン化ポテンシャル差が大きいと電流密度1mA/cm<sup>2</sup>において駆動電圧が上昇する事が判る。

【0147】 [実施例2~5]、 [比較例4、5] [実施例1] のTBPAHのドーブ濃度 (ジノルマルオクチルポリフルオレンに対する重量%) を下記 [表1] のように変更した以外は、 [実施例1] と同様にして図2に示す素子を作製したところ、下記 [表1] に示す発光効率の発光を得た。

【0148】

【表1】

実施例	ドーブ剤濃度 (wt%)	1mA/cm <sup>2</sup> での性能	
		電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
2	0.10	4.8	510
3	1.00	4.3	515
4	10.00	4.3	520
5	70.00	4.3	510
比較例 4	0.05	4.9	505
比較例 5	80.00	4.3	500

【0149】 [表1] により、ドーブ濃度が0.1%未満の場合は、電流密度1mA/cm<sup>2</sup>における駆動電圧が上昇し、ドーブ濃度が70%より大きい場合は、1mA/cm<sup>2</sup>における輝度が低下することが分る。

【0150】 [実施例6] [実施例1] のジノルマルオクチルポリフルオレンの替りに、 [化29] に示すN-フェニルポリカルバゾール (イオン化ポテンシャル: 5.9eV) として3mgと、TBPAHとして0.9mgとをジクロロエタン1mlに溶解させたものを用いて、回転数1000rpmで1秒スピコートを行い、100℃で20時間加熱して上層積層溶媒に不溶化させて45nmの膜厚の正孔注入層を形成した以外は、 [実施例1] と同様にして図2に示す素子を作製した。

【0151】 このとき、電流密度1mA/cm<sup>2</sup>、駆動電圧4.3Vで輝度510cd/m<sup>2</sup>の発光を得た。

【0152】 [実施例7] [実施例1] のジノルマルオクチルポリフルオレンの替りに、 [化1] に示すPVK (イオン化ポテンシャル: 6.1eV) として3mgと、TBPAHとして0.9mgとをジクロロエタン1mlに溶解させたものを用いて、回転数1000rpmで1秒間スピコートを行い、加熱は行わず45nmの膜厚の正孔注入層を形成した以外は、 [実施例1] と同

様にして図2に示す素子を作製した。

【0153】このとき、電流密度  $1\text{ mA/cm}^2$ 、駆動電圧  $4.3\text{ V}$ で、輝度  $500\text{ cd/m}^2$ の発光を得た。

【0154】[実施例8~32] [実施例1]のTBP AHの替りに、下記[表2]に示すドーパ剤を使用した以外は、[実施例1]と同様にして図2に示す素子を作製したところ、下記[表2]に示す発光効率が得られた。なお、ドーパ剤の添加量は、ホスト剤たるジノルマルオクチルポリフルオレンに対して30重量%とした。

【0155】

【表2】

実施例	ドーパ剤	1 mA/cm <sup>2</sup> での性能	
		電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
8	Br <sub>2</sub>	4.4	500
9	Cl <sub>2</sub>	4.3	510
10	I <sub>2</sub>	4.5	510
11	BF <sub>3</sub>	4.5	515
12	PF <sub>5</sub>	4.6	500
13	SbF <sub>5</sub>	4.5	500
14	AsF <sub>5</sub>	4.5	503
15	HNO <sub>3</sub>	4.6	500
16	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.3	515
17	HClO <sub>4</sub>	4.4	510
18	HCl	4.3	515
19	HF	4.5	510
20	FSO <sub>3</sub> H	4.6	505
21	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	4.5	510
22	FeCl <sub>3</sub>	4.3	517
23	MoCl <sub>5</sub>	4.4	518
24	WCl <sub>6</sub>	4.4	512
25	SnCl <sub>4</sub>	4.4	505
26	MoF <sub>6</sub>	4.3	505
27	RuF <sub>5</sub>	4.6	500
28	TaBr <sub>5</sub>	4.5	500
29	SnF <sub>4</sub>	4.5	500
30	[化5]	4.7	500
31	[化4]	4.7	500
32	[化10]	4.3	518

【0156】[実施例33] ダウンフロー式のプラズマ装置にて、1.25 KW、酸素流量  $150\text{ cc/min}$ 、処理時間1分の条件でO<sub>2</sub>プラズマ処理を行ったITOガラス基板(市販ITO、旭硝子社製： $20\Omega/\square$ 、仕事関数  $5.9\text{ eV}$ )上に、ゲルパーエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算重量平均量(以下分子量と言う。)として60,000の

[化18]に示すジノルマルオクチルポリフルオレン

(イオン化ポテンシャル： $5.8\text{ eV}$ )  $5\text{ mg}$ と、[化57]に示すTBP AHとして $1.5\text{ mg}$ (ジノルマルオクチルポリフルオレンに対して30Wt%)とを、テトラヒドロフラン $1\text{ ml}$ に溶解させて作成した溶液1を用いて、回転数  $1000\text{ rpm}$ で1秒間スピンコートを行い、 $100^\circ\text{C}$ で20時間加熱し上層積層溶媒に不溶化させ、 $55\text{ nm}$ の膜厚の正孔注入層を形成した。

【0157】ジノルマルオクチルポリフルオレンとして $9\text{ mg}$ をキシレン $1\text{ ml}$ に溶解して溶液2を作成し、正孔注入層上に溶液2を用いて回転数  $1000\text{ rpm}$ で1秒間スピンコートを行い、 $100\text{ nm}$ の膜厚の発光層を

形成した。

【0158】発光層上に、圧力条件  $10^{-1}\text{ Pa}$ で、 $0.1\text{ nm/sec}$ の蒸着速度でカルシウムを $20\text{ nm}$ の膜厚に蒸着し、さらに $1\text{ nm/sec}$ の蒸着速度でアルミニウムを $50\text{ nm}$ の膜厚に蒸着して陰極を形成し、図3に示す素子を作製した。

【0159】このとき電流密度  $3\text{ mA/cm}^2$ 、駆動電圧  $3.5\text{ V}$ で、輝度  $100\text{ cd/m}^2$ の発光が得られた。

10 【0160】[実施例34、35] 下記[表3]に示すホスト剤を正孔注入層に用い、[化57]に示すTBP AHをホスト剤に対して30重量%添加するようにした以外は、[実施例33]と同様にして図3に示す素子を作製した。

【0161】なお、下記[表3]中の[比較例6]においては、[化55]に示すPEDT/PSSを、スロープ  $1000\text{ rpm/s}$ の回転数  $1500\text{ rpm}$ で60秒間スピンコートした後、 $200^\circ\text{C}$ で5分加熱し、 $60\text{ nm}$ の膜厚の正孔注入層を形成した。このとき、ドーパ剤

20 は用いていない。

【0162】

【表3】

実施例	正孔注入層 ホスト剤	3 mA/cm <sup>2</sup> での性能	
		電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
34	[化29]	3.5	100
35	[化1]	3.5	100
比較例6	[化55]	4.0	100

【0163】[表3]の[比較例6]により正孔注入層と発光層との間のイオン化ポテンシャル差が大きいと電

30 流密度  $1\text{ mA/cm}^2$ における駆動電圧が上昇する事が分る。

【0164】[実施例36~39]、[比較例7、8]

[実施例33]のTBP AHのドーパ濃度(ジノルマルオクチルポリフルオレンに対する重量%)を下記[表4]のように変更した以外は、[実施例33]と同様にして図3に示す素子を作製したところ、下記[表4]に示す発光効率の発光を得た。

【0165】

【表4】

実施例	ドーパ剤濃度 (wt%)	1 mA/cm <sup>2</sup> での性能	
		電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
36	0.10	3.5	100
37	1.00	3.5	100
38	10.00	3.5	100
39	70.00	3.5	100
比較例7	0.05	3.7	95
比較例8	80.00	3.5	90

【0166】[表4]の[比較例7]及び[比較例8]により、ドーパ濃度が0.1%未満の場合は、電流密度  $1\text{ mA/cm}^2$ における駆動電圧が上昇し、ドーパ濃度が70%より大きくなる場合は、輝度が低下することが

50 分る。



【0167】 [実施例40～64] [実施例33] のTBPAAHの替りに、下記 [表5] に示すドーブ剤を使用した以外は、 [実施例33] と同様にして図3に示す素子を作製したところ、下記 [表5] に示す発光効率の発光が得られた。なお、ドーブ剤の添加量は、ホスト剤たるジノルマルオクチルポリフルオレンに対して30重量%とした。

【0168】

【表5】

実施例	ドーブ剤	1mA/cm <sup>2</sup> での性能	
		電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
40	Br <sub>2</sub>	3.6	100
41	Cl <sub>2</sub>	3.5	100
42	I <sub>2</sub>	3.5	100
43	BF <sub>3</sub>	3.5	100
44	PF <sub>5</sub>	3.5	100
45	SbF <sub>5</sub>	3.6	100
46	AsF <sub>5</sub>	3.6	100
47	HNO <sub>3</sub>	3.6	100
48	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.5	100
49	HClO <sub>4</sub>	3.6	100
50	HCl	3.5	100
51	HF	3.6	100
52	FSO <sub>3</sub> H	3.5	100
53	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	3.6	100
54	FeCl <sub>3</sub>	3.4	100
55	MoCl <sub>5</sub>	3.6	100
56	WCl <sub>5</sub>	3.5	100
57	SnCl <sub>4</sub>	3.5	100
58	MoF <sub>5</sub>	3.6	100
59	RuF <sub>5</sub>	3.6	100
60	TaBr <sub>5</sub>	3.5	100
61	SnF <sub>4</sub>	3.6	100
62	[化5]	3.5	100
63	[化4]	3.5	100
64	[化10]	3.4	100

【0169】 [実施例65] ダウンフロー式のプラズマ装置にて、1.25KW、酸素流量150cc/min、処理時間1分の条件でO<sub>2</sub>プラズマ処理を行ったITOガラス基板(市販ITO、旭硝子社製：20Ω/□、仕事関数5.9eV)上に、ゲルパーエイションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算重量平均量(以下分子量と言う。)として60,000の [化18] に示すジノルマルオクチルポリフルオレン(イオン化ポテンシャル：5.8eV) 5mgと、 [化57] に示すTBPAAHとして1.5mg(ジノルマルオクチルポリフルオレンに対して30Wt%)とを、テトラヒドロフラン1mlに溶解させて作成した溶液1を用いて、回転数1000rpmで1秒間スピンコートを行い、100℃で20時間加熱し上層積層溶媒に不溶化させ、55nmの膜厚の正孔注入層を形成した。

【0170】 正孔注入層上に、10<sup>-3</sup>Paの圧力条件下、0.092nm/secの蒸着速度で [化16] に示すCBPを、またこれと同時に、0.008nm/secの蒸着速度で [化32] に示すIr(ppy)<sub>3</sub>を共蒸着し、18nmの膜厚の発光層を形成した。

【0171】 発光層上に、10<sup>-3</sup>Paの圧力条件下、

0.1nm/secの蒸着速度で [化30] に示すBCPを蒸着し、20nmの膜厚の正孔ブロック層を形成した。

【0172】 さらに正孔ブロック層上に、0.1nm/secの蒸着速度で [化31] に示すAlq<sub>3</sub>を蒸着し、6nmの膜厚の電子輸送層を形成した。

【0173】 さらに、電子輸送層上に、0.01nm/secの蒸着速度でフッ化リチウムを0.5nmの膜厚に蒸着し、さらに、1nm/secの蒸着速度でアルミニウムを50nmの膜厚に蒸着して陰極を形成して、図4に示す素子を作製した。

【0174】 このとき、電流密度1mA/cm<sup>2</sup>、駆動電圧4.0Vで、輝度380cd/m<sup>2</sup>の発光が得られた。

【0175】 [比較例9] [実施例65] のジノルマルオクチルポリフルオレンとTBPAAHの替りに、10<sup>-3</sup>Paの圧力条件下、0.1nm/secの蒸着速度で [化14] に示すCuPc(イオン化ポテンシャル：5.4eV)を40nmの膜厚に蒸着して正孔注入層を形成した以外は、 [実施例65] と同様にして図4に示す素子を作製した。

【0176】 このとき、電流密度1mA/cm<sup>2</sup>、駆動電圧4.5Vで、輝度350cd/m<sup>2</sup>の発光が得られた。

【0177】 [比較例10] [実施例65] のジノルマルオクチルポリフルオレンの替りに、 [化56] に示すpoly-TPD(イオン化ポテンシャル：5.45eV)として3.5mgと、TBPAAHとして1.05mgとをジクロロエタン溶液1mlに溶解した溶液を用いて、回転数1000rpmで1秒スピンコートを行い、100℃で20時間加熱し上層積層溶媒に不溶化させ、40nmの膜厚の正孔注入層を形成した以外は、 [実施例65] と同様にして図4に示す素子を作製した。

【0178】 このとき、電流密度1mA/cm<sup>2</sup>、駆動電圧4.5Vで、輝度380cd/m<sup>2</sup>の発光が得られた。

【0179】 [実施例65] と [比較例9] 及び [比較例10] とにより正孔注入層と発光層との間のイオン化ポテンシャル差が大きいと電流密度1mA/cm<sup>2</sup>における駆動電圧が上昇する事が分る。

【0180】 [実施例66～69]、 [比較例11、12]：TBPAAHのドーブ濃度(ジノルマルオクチルポリフルオレンに対する重量%)を、下記 [表6] のようにした以外は [実施例65] と同様にして図4に示す素子を作製したところ、下記 [表6] に示す発光効率の発光が得られた。

【0181】

【表6】

実施例	ドーパ剤濃度 (wt%)	1 mA/cm <sup>2</sup> での性能	
		電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
66	0.10	4.1	360
67	1.00	4.0	365
68	10.00	4.0	375
69	70.00	4.0	370
比較例 11	0.05	4.2	355
比較例 12	80.00	4.0	345

【0182】 [表6] 中の [比較例11] と [比較例12] とにより、ドーパ濃度が0.1%未満の場合は、電流密度1 mA/cm<sup>2</sup>における駆動電圧が上昇し、70%より大きい場合は、1 mA/cm<sup>2</sup>における輝度が低下することが分る。

【0183】 [実施例70] [実施例65] のジノルマルオクチルポリフルオレンの替りに、[化29] に示すN-フェニルポリカルバゾールとして3 mg と、TBP AHとして0.9 mg とをジクロロエタン1 ml に溶解して溶液を作成し、この溶液を用いて回転数1000 rpmで1秒間スピコートを行い、45 nmの膜厚の正孔注入層を形成した以外は、[実施例65] と同様にして図4に示す素子を作製した。

【0184】 このとき、電流密度1 mA/cm<sup>2</sup>、駆動電圧4 Vで、輝度380 cd/m<sup>2</sup>の発光が得られた。

【0185】 [実施例71] [実施例65] のジノルマルオクチルポリフルオレンの替りに、[化1] に示すPVKとして3 mg とTBP AHとして0.9 mg とをジクロロエタン1 ml に溶解して溶液を作成し、この溶液を用いて回転数1000 rpmで1秒間スピコートを行い、45 nmの膜厚の正孔注入層を形成した以外は、[実施例65] と同様にして図4に示す素子を作成した。

【0186】 このとき、電流密度1 mA/cm<sup>2</sup>、駆動電圧4.1 Vで、輝度380 cd/m<sup>2</sup>の発光が得られた。

【0187】 [実施例72~96] [実施例65] のTBP AHの替りに、下記 [表7] に示すドーパ剤を使用した以外は、[実施例65] と同様にして図4に示す素子を作成したところ、下記 [表7] に示す発光効率の発光が得られた。なお、ドーパ剤の添加量は、ホスト剤たるジノルマルオクチルポリフルオレンに対して30重量%とした。

【0188】

【表7】

実施例	ドーパ剤	1 mA/cm <sup>2</sup> での性能	
		電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
72	Br <sub>2</sub>	4.1	365
73	Cl <sub>2</sub>	4.0	370
74	I <sub>2</sub>	4.2	365
75	BF <sub>3</sub>	4.2	365
76	PF <sub>5</sub>	4.2	368
77	SbF <sub>5</sub>	4.2	372
78	AsF <sub>5</sub>	4.3	368
79	HNO <sub>3</sub>	4.2	370
80	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.0	375
81	HClO <sub>4</sub>	4.1	370
82	HCl	4.0	375
83	HF	4.1	367
84	FSO <sub>3</sub> H	4.2	365
85	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	4.2	365
86	FeCl <sub>3</sub>	4.0	375
87	MoCl <sub>5</sub>	4.1	370
88	WCl <sub>5</sub>	4.2	370
89	SnCl <sub>4</sub>	4.2	365
90	MoF <sub>5</sub>	4.1	370
91	RuF <sub>5</sub>	4.2	367
92	TaBr <sub>5</sub>	4.2	370
93	SnF <sub>4</sub>	4.2	370
94	[化5]	4.2	365
95	[化4]	4.2	365
96	[化10]	4.0	375

【0189】

【発明の効果】 以上の説明から明らかなように、本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子は、これを構成する正孔注入層が、5.5 eV以上の比較的高いイオン化ポテンシャルを有する正孔輸送性高分子に電子受容性化合物を添加して形成されるので、高い電気導性を備えるとともに、正孔注入層に隣接して形成される発光層や正孔輸送層に導電性高分子を用いる場合や燐光発光のための発光層ホスト剤を用いる場合でも正孔注入障壁を軽減できる。このため、陽極層から発光層へ正孔が確実に注入できて電氣的接合が向上し、また、駆動電圧を低下することができる。このような有機エレクトロルミネッセンス素子は良好な発光効率を備えている。

【図面の簡単な説明】

【図1】 有機エレクトロルミネッセンス素子の素子構造

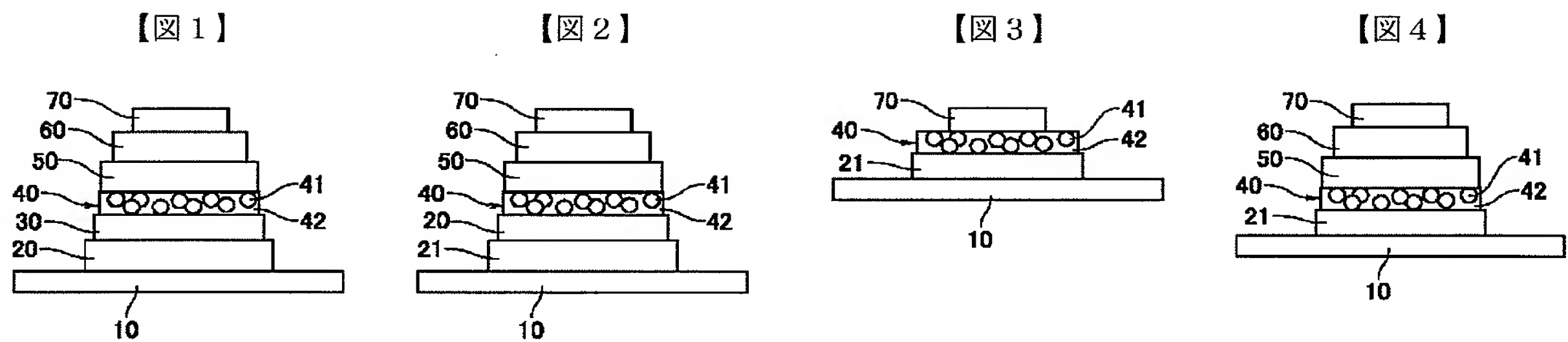
【図2】 本発明の素子構造の第1の実施形態

【図3】 本発明の素子構造の第2の実施形態

【図4】 本発明の素子構造の第3の実施形態

【符号の説明】

- 10 陽極層  
21 正孔注入層  
40 発光層  
70 陰極層



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 0 8 L 39/04		C 0 8 L 39/04	
65/00		65/00	
C 0 9 K 11/06	6 9 0	C 0 9 K 11/06	6 9 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A
(72) 発明者 石井 聡		F ターム (参考)	3K007 AB02 DB03
埼玉県狭山市新狭山 1 丁目 10 番地 1	ホン		4J002 BJ001 CE001 EN136 ET006
ダエンジニアリング株式会社内			EU136 EY016 EZ006 FD206
			GP00
			4J032 BA12 CA43 CB01 CG00 CG03
			4J100 AQ26P CA01 JA32